

**Über Umsetzungen von α,γ - Diketocarbonsäuren
und Acylcyclanonen mit Thioglycolsäure
und Thioglycolsäureestern**

von

Ulrich Schüßler

aus Salzwedel

1967

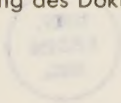


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533917_0052

**Über Umsetzungen von α,γ - Diketocarbonsäuren
und Acylcyclanonen mit Thioglycolsäure
und Thioglycolsäureestern**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von
Ulrich Schüßler
aus Salzwedel

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967

Dekan: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. Fießelmann

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H. J. Bestmann

Meiner Mutter gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. H. Fießelmann, bin ich für die Anregung
zu dieser Arbeit und die Beratung bei ihrer
Anfertigung zu herzlichem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
<u>Theoretischer Teil</u>	
Einleitung	2
I. Umsetzung von Thioglycolsäure und Thioglycolsäure- ester mit α, γ -Diketocarbonsäureestern und -säure und Ringschluß zu Thiophendicarbonsäuren	8
1. Acetonoxalester	8
2. Acetonoxalsäurehydrat	10
3. Acetophenonoxalsäure	12
4. Cyclohexanonoxalester	13
5. α -Tetralonoxalester	14
Tabelle 1: Übersicht über die wichtigsten in Kap. I dargestellten Mercaptole und 1,3-Oxthio- lanone-(5) und die daraus gewonnenen Thiophen- carbonsäuren.	19
II. Umsetzung von Thioglycolsäure und Thioglycol- säureester mit Acycyclanonen und Ringschluß zu Thiophencarbonsäureestern.	21
1. Acetylcyclohexanon	21
2. Acetylcyclopentanon	22
3. Acetyl- α -tetralon	25
4. Die Zuordnung der cis-trans-Isomeren XXXII und XXXIII	29
5. Hydroxymethylen- α -tetralon	35
6. Die Struktur des 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H- naphtho [1.2-b]pyron-(2)	44
Synthese des 5,6-Dihydro-2H-naphtho [1.2-b] pyron-(2)	47
Die Stellung der Mercaptogruppe	50
Der Bildungsmechanismus des 3-Mercapto-5,6- dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2)	52

7. 4-Methyl-2-hydroxymethylentetralon-(1)	53
Tabelle 3: Übersicht über die wichtigsten in Kap. II dargestellten Mercaptole und ungesättigten Thioäther und die daraus gewonnenen Ringschlußprodukte	
	55
III. Naphtho [1.2-c]thiophene	57
1. 3-Methyl-naphtho [1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester	57
2. Naphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonsäuredimethylester und Naphtho [1.2-c]thiophen	58
<u>Experimenteller Teil</u>	
Darstellung der Ausgangsstoffe	
1. B-Äthoxymethylen- α -tetralon	60
Kapitel I	
1. 1-(Carbomethoxymethylmercapto)-äthyliden-brenztraubensäureäthylester (I)	60
5-Methylthiophen-2,3-dicarbonsäure (II)	61
5-Methylthiophen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (III)	61
5-Methylthiophen-3-carbonsäure (IV)	61
2. 2-Hydroxy-2-carboxymethylmercapto-4-ketovaleriansäure (V)	62
2-Hydroxy-2-carbomethoxymethylmercapto-4-ketovaleriansäuremethylester (VI)	62
2-Carboxy-2- [2'-bis-(carboxymethylmercapto)]-n-propyl-1,3-oxthiolanon-(5) (VII)	62
3-Methylthiophen-2,5-dicarbonsäure (VIII)	63
3. 2- ω -Phenacyl-2-carboxy-1,3-oxthiolanon-(5) (IX)	63
2- ω -Phenacyl-2-carbomethoxy-1,3-oxthiolanon-(5) (X)	64
3-Phenylthiophen-2,5-dicarbonsäure (XI)	64
4. 3,4-Tetramethylthiophen-2,5-dicarbonsäure (XII)	65
3,4-Tetramethylthiophen-2,5-dicarbonsäurediamid (XIII)	65

4,5-Tetramethylthiophen-3-carbonsäure (XIV)	66
5. 2-Carbäthoxy-2- [1-tetralonyl-(2)]-1,3-oxthiolanon-(5) (XV)	66
2-Methyl-2-carbomethoxy-1,3-oxthiolanon-(5) (XVI)	66
2-Carbomethoxy-2- [1-tetralonyl-(2)]-1,3-oxthiolanon-(5) (XVII)	67
4,5-Dihydronaphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbon-säuredimethylester (XVIII)	67
4,5-Dihydronaphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbon-säure (XIX)	68
4,5-Dihydronaphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbon-säuredichlorid (XX)	68
4,5-Dihydronaphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbon-säurediamid (XXI)	69

Kapitel II

1. 1-Acetyl-2-(dicarboxymethylmercapto)-cyclohexan (XXII)	69
1-Acetyl-2-(dicarbomethoxymethylmercapto)-cyclohexan (XXIII)	70
3-Methyl-4,5-tetramethylthiophen-2-carbonsäuremethylester (XXIV)	70
3-Methylthionaphthen-2-carbonsäuremethylester (XXV)	71
3-Methylthionaphthen-2-carbonsäure (XXVI)	71
3-Methyl-4,5-tetramethylthiophen-2-carbonsäure (XXVII)	71
3-Methyl-4,5-tetramethylthiophen (XXVIII)	72
2. 1-Acetyl-2-(carboxymethylmercapto)-cyclopenten-(1) (XXIX)	72
1-Acetyl-2-(carbomethoxymethylmercapto)-cyclopenten-(1) (XXX)	73
3-Methyl-4,5-trimethylthiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXI)	73

3-Methyl-4,5-trimethylen-thiophen-2-carbonsäure (XXXI a)	74
3. cis-β- [(Carboxymethylmercapto-methyl)-methylen] - α-tetralon (XXXII)	74
trans-β- [(Carboxymethylmercapto-methyl)-methylen] - α-tetralon (XXXIII)	75
β-Phenylacetyl-α-tetralon (XXXIV)	75
cis-β- [(Carbomethoxymethylmercapto-methyl)- methylen] - α-tetralon (XXXV)	76
trans-β- [(Carbomethoxymethylmercapto-methyl)- methylen] - α-tetralon (XXXVI)	76
3-Methyl-4,5-dihydronaphtho [1.2-c] thiophen-1- carbonsäuremethylester (XXXVII)	77
5. β- [(Bis-carboxymethylmercapto)-methyl] - α - tetralon (XXXVIII)	77
β- [(Bis-carbomethoxymethylmercapto)-methyl] - α-tetralon (XXXIX)	78
cis-β- [(Carbomethoxymethylmercapto)-methylen] - α-tetralon (XL)	78
trans-β- [(Carbomethoxymethylmercapto)-methylen] - α-tetralon (XLI)	78
3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (XLII)	79
trans-β- [(Carboxymethylmercapto)-methylen] - α-tetralon (XLIII)	80
4,5-Dihydronaphtho [1.2-c] thiophen-1-carbonsäure- methylester (XLIV)	80
4,5-Dihydronaphtho [1.2-c] thiophen-1-carbonsäure (XLIV a)	80
6. Disulfid des 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (XLV)	81
5-Methyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (XLVI)	81

S-Acetyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (XLVII)	82
5,6-Dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (XLVIII)	82
2H-Naphtho [1.2-b]pyron-(2) (XLIX)	83
7. 4-Methyl-2- [(carbomethoxymethylmercapto)-methylen]- tetralon-(1) (L)	84
6-Methyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho- [1.2-b]pyron-(2) (LI)	85
Disulfid des 6-Methyl-3-mercapto-5,6-dihydro- 2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (LII)	85
6-Methyl-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (LIII)	86
6-Methyl-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (LIV)	86
Kapitel III	
1. 3-Methyl-naphtho [1.2-c]thiophen-1-carbonsäure- methylester (LV)	87
2. Naphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonssäuredi- methylester (LVI)	87
Naphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonssäure (LVII)	88
Naphtho [1.2-c]thiophen (LVIII)	88
Literaturverzeichnis	89

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Umsetzungen von α, γ -Diketocarbonsäuren und -estern mit Thioglycolsäure und Thioglycolsäureester beschrieben. Reaktionsprodukte sind in einigen Fällen Halbmercaptole und 1,3-Oxthiolanone-(5). Der Ringschluß mit Alkali führt zu Thiophen-2,3- und -2,5-dicarbonsäuren, je nachdem, welche Ketogruppe mit dem Mercaptan reagiert hat.

Die Anwendung der Reaktion auf einige acylierte Ringketone führt in einigen Fällen zu ungesättigten Thioäthern, die als cis-trans-Isomere auftreten. Die Isomeren werden so weit wie möglich getrennt und mittels der IR- und NMR-Spektren zugeordnet. An einem Isomerenpaar wird gezeigt, daß die cis-trans-Isomerie für die Ringschlußreaktion zum Thiophen wegen der leichten Isomerisierbarkeit ohne Bedeutung ist.

Das Reaktionsprodukt aus β -Hydroxymethylen- α -tetralon und Thioglycolsäure bzw. -ester zeigt eine anormale Ringschlußreaktion. Die Struktur des Ringschlußproduktes wird als 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) aufgeklärt und ein möglicher Bildungsmechanismus angegeben.

Aus den Thiophenringschlußprodukten werden durch Dehydrierung einige Naphtho [1.2-c]thiophene erhalten.

THEORETISCHER TEIL

Einleitung.

Die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Mercaptanen ist, seitdem E. Baumann¹⁾ zum erstenmal Brenztraubensäure mit Thiophenol umgesetzt hat, eine oft untersuchte Reaktion. Von Baumann²⁾ stammt auch die Bezeichnung Mercaptale für die Derivate der Aldehyde und Mercaptole für die Derivate der Ketone.

Frühzeitig wurde auch schon von J. Bongartz³⁾ die Thioglycolsäure als Mercaptankomponente zu dieser Reaktion herangezogen. Im hiesigen Institut untersuchten in den letzten Jahren F. Thoma⁴⁾ die Umsetzung von Ketonen und β -Ketosäureestern, H. Habicht⁵⁾ die Umsetzung von β -Ketoaldehyden und β -Ketoaldehydacetalen und E. Gründl⁶⁾ die Umsetzung von β -Diketonen mit Thioglycolsäure und Thioglycolsäureestern.

Aus diesen Arbeiten ergeben sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen, Kondensation mit HCl-Gas oder katalytischen Mengen konzentrierter Salzsäure, folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten:

1. Mit Thioglycolsäure erhält man aus den Ketonen und β -Ketosäureestern die Mercaptole, aus den β -Ketoaldehyden die Mercaptale, da die Aldehydgruppe reaktionsfähiger ist als die Keto-Gruppe. (So ist z.B. nach G.E. Lienhard und W.P. Jencks⁷⁾ die Reaktion von Mercaptanen mit Acetaldehyd hundertmal schneller als mit Aceton).

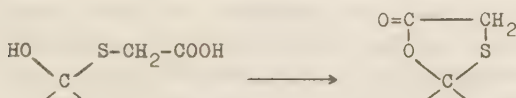
2. Mit Thioglycolsäureestern erhält man aus den vorgenannten β -Dicarbonylverbindungen in Abwesenheit von Lösungsmittel vorzugsweise, in Gegenwart von Alkohol ausschließlich einen ungesättigten Thioäther.

3. Aus den unter 1. erhaltenen Säuren lassen sich durch Verestern die entsprechenden Mercaptole und Mercaptale der Thioglycolsäureester gewinnen. Diese spalten beim Destillieren, sofern sie sich nicht völlig zersetzen, in den meisten Fällen Thioglycolsäureester ab und man erhält im Destillat die auch unter 2. entstandenen ungesättigten Thioäther. (Vgl. dazu auch R.L. Shriner et al.¹⁰⁾).

Die erste Stufe der Reaktion einer Carbonylverbindung mit einem Mercaptan ist die Bildung des Halbmercaptals, das sich aus einem Aldehyd spontan und unter Erwärmen bildet. Dennoch sind die Halbmercaptale meist nicht beständig, sondern disproportionieren leicht in Mercaptal und Aldehyd. Sie können im allgemeinen nur dann isoliert werden, wenn sie fest sind. So stellten z.B. Böhme und H.-P. Tietz⁸⁾ das Halbmercaptal aus Benzylmercaptan und Formaldehyd her.

Es gibt jedoch eine Klasse von Halbmercaptalen, die sich durch besondere Beständigkeit auszeichnet und die dadurch charakterisiert ist, daß sie in α -Stellung zur Halbmercaptalgruppierung stark elektronegative Substituenten wie $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_2\text{Cl}$ und $-\text{CF}_3$ trägt. So konnte J.F. Harris jr.⁹⁾ die 1:1 - Addukte von Chloral, Trifluoracetaldehyd, Trifluoraceton etc. mit Schwefelwasserstoff isolieren. Zu diesen elektronegativen Substituenten ist auch die Carboxylgruppe zu rechnen und so ist es nicht verwunderlich, daß schon E. Baumann¹⁾ die Halbmercaptale aus Brenztraubensäure und Äthylmercaptan bzw. Thiophenol darstellen konnte. Desgleichen erhielt J. Bongartz³⁾ leicht das Halbmercaptol aus Brenztraubensäure und Thioglycolsäure.

Die von der Thioglycolsäure gebildeten Halbmercaptale haben nun die Tendenz, mit der geminalen Hydroxylgruppe Ringschluß zum 1,3-Oxthiolanon-(5) einzugehen:



Diese Verbindungsklasse wurde erstmals von A. Bistrzycki und B. Brenken^{11a)} bei der Umsetzung von Thiobenzilsäure (α, α -Diphenylthioglycolsäure) mit Ketonen und Aldehyden erhalten. Selbst mit überschüssiger Thiobenzilsäure bildet sich ausschließlich das 1,3-Oxthiolanon-(5), das hier gegen Säuren und Basen außergewöhnlich stabil ist. Eine Reihe solcher Verbindungen wurde auch aus Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Thioglycolsäure und Thiomilchsäure von K. Jönsson¹¹⁾ dargestellt, der die gleichen Verbindungen auch durch eine Pummerer-Umlagerung mit nachfolgender Lactonbildung aus dem Sulfoxid

der entsprechenden Thiodiglycolsäure erhielt. Diese 1,3-Oxthiolanone-(5) sind meist nicht so stabil wie die von Bis-trzycki und Brenken erhaltenen und disproportionieren mehr oder weniger leicht in das Mercaptol und die Ketosäure.

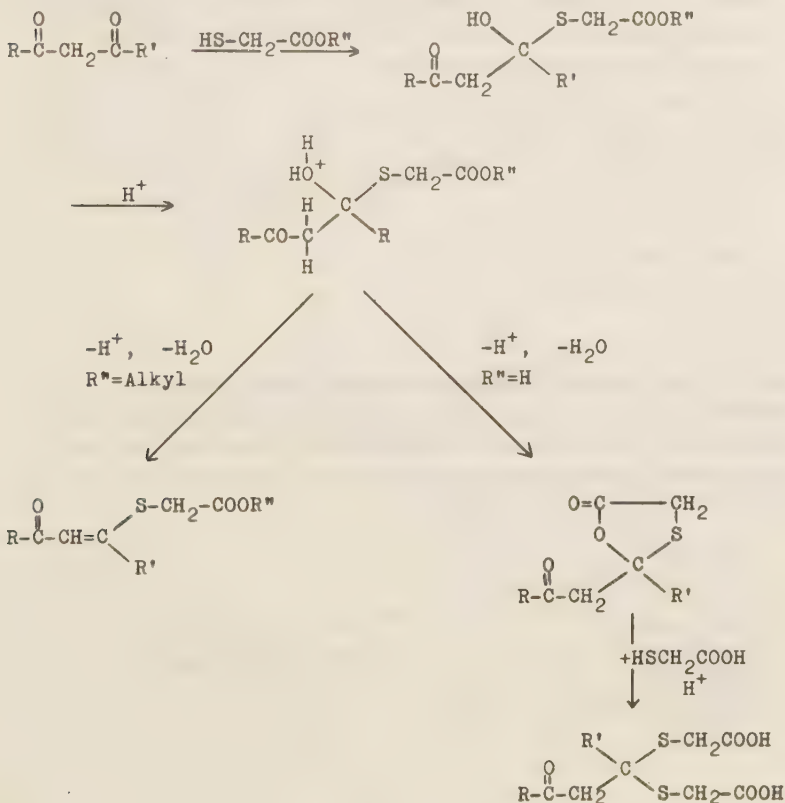
Besonders leicht reagieren auch hier perfluorierte und perchlorierte Ketone, wie H.E. Simmons¹²⁾ gezeigt hat und aus denen in analoger Weise F. Weygand und Mitarbeiter mit α -Hydroxysäuren 2,2-Bis-(trifluormethyl)-1,3-dioxolanone-(4)¹³⁾ und mit Aminosäuren die entsprechenden Oxazolidone-(5)¹⁴⁾ erhalten haben. Die große Bildungstendenz des 1,3-Oxthiolanone-(5) - Ringes zeigt sich besonders daran, daß B. Holmberg¹⁵⁾ bei der thermischen Zersetzung des Bis-(Carboxymethylmercapto)-acetophenons das 2-Methyl-2phenyl-1,3-oxthiolanone-(5) als einziges Produkt erhielt und A. Lüttringhaus und H. Prinzbach¹⁶⁾ bei dem Versuch, aus Chloral und Thioglycolsäureäthylester das Mercaptol herzustellen, nur das 2-Trichlormethyl-1,3-oxthiolanone-(5) erhielten. Es ist bemerkenswert, daß B. Holmberg¹⁷⁾ bei der Umsetzung einer Reihe von Aldehyden, Ketonen und α -Ketosäuren mit Thiohydracrylsäure keine Bildung des entsprechenden 6-Ringlactons beobachten konnte.

E. Campaigne und J.R. Leal^{17a)} haben die Reaktionen verschiedener Ketone mit Thiophenol untersucht und daraus Regeln abgeleitet, wann Mercaptole und wann ungesättigte Thioäther entstehen. Schon F. Thoma⁴⁾ hat gefunden, daß diese Regeln auf die unterschiedliche Reaktionsweise von Thioglycolsäure und Thioglycolsäuremethylester nicht anwendbar sind. Die auf S. 2 geschilderten Beobachtungen über die unterschiedliche Reaktionsweise von Thioglycolsäure und Thioglycolsäuremethylester mit β -Dicarbonylverbindungen interpretiert F. Thoma so, daß das bei der Mercaptolbildung intermediär auftretende Carboniumion mit einem zweiten Molekül Thioglycolsäure schneller reagiert, als mit Thioglycolsäureester, so daß im ersten Falle die β -Eliminierung des benachbarten beweglichen Protons zum ungesättigten Thioäther unterdrückt wird. Es erscheint nicht recht glaubhaft, daß unter den angewandten Bedingungen, HCl-Gas als Kondensationsmittel, die Mercaptogruppe der Thioglycolsäure und des Thioglycolsäureesters so außerordentlich unter-

schiedlich reagieren.

Die oben geschilderte Tendenz zur Bildung des 1,3-Oxthio=lanon-(5) -Ringes unterschiedlicher Stabilität legt die Vermutung nahe, daß die beobachteten Unterschiede nicht so sehr in der abgestuften Reaktionsfähigkeit der Mercaptogruppe begründet sind, sondern daß das primär aus beiden Mercaptanen gebildete Halbmercaptol im Falle der Thioglycolsäure intermediär ein 1,3-Oxthiolanon-(5) bildet. Dadurch wird die β -Eliminierung zum ungesättigten Thioäther verhindert und das Molekül kann mit einem zweiten Molekül Thioglycolsäure reagieren. Bei einem aus Thioglycolsäureester gebildeten Halbmercaptol ist das naturgemäß nicht möglich.

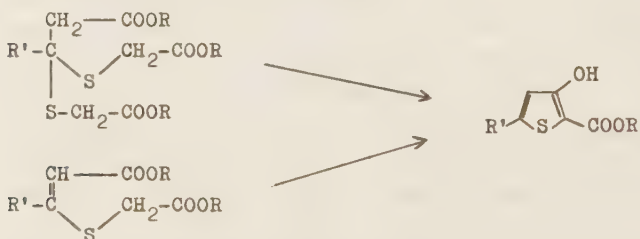
Der Reaktionsweg zum Mercaptol bzw. ungesättigten Thioäther wäre dann folgendermaßen zu formulieren:



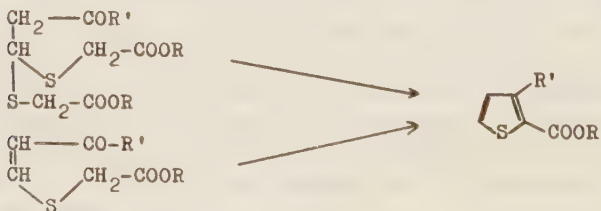
Die Stabilität des 1,3-Oxthiolanonringes entscheidet darüber, ob seine Bildung im Sinne eines Nachbargruppeneffektes begünstigend auf die Mercaptolbildung wirkt oder ob die Reaktion trotz überschüssiger Thioglycolsäure auf seiner Stufe stehen bleibt.

F. Thoma, H. Habicht und E. Gründl benutzten die von ihnen dargestellten Mercaptale, Mercaptole und ungesättigten Thioäther von β -Dicarbonylverbindungen dazu, um durch alkalischen Ringschluß zu substituierten Thiophen-2-carbonsäureestern zu gelangen.

Aus den Mercaptolen der β -Ketosäureester erhält man durch Dieckmannschen Ringschluß 3-Hydroxythiophen-2-carbonsäureester. Zu den gleichen Verbindungen gelangt man von den entsprechenden ungesättigten Thioäthern ausgehend, sofern der Carbalkoxymethylmercapto-Rest und die Carbonestergruppe zueinander in cis-Stellung stehen:

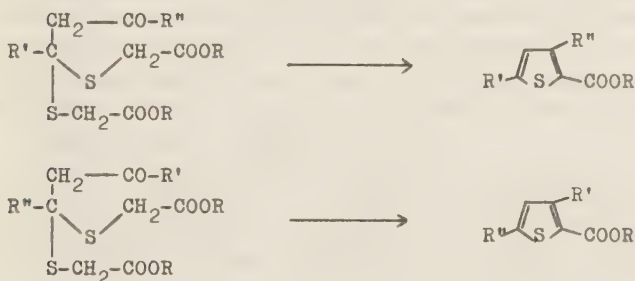


Aus den Mercaptalen und ungesättigten Thioäthern der β -Ketoaldehyde gelangt man durch Aldolkondensation zu den substituierten Thiophen-2-carbonsäuren, wobei bei den letzteren keine unterschiedliche Reaktionsweise der cis- und trans-Isomeren zu beobachten ist:



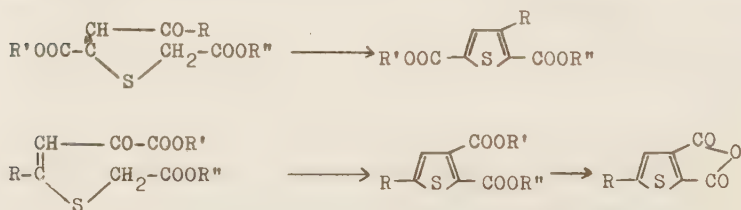
Das ist auf die auf S.28 zu besprechende Isomerisierbarkeit derartiger Verbindungen zurückzuführen.

Von den β -Diketonen wurden nur die Mercaptole untersucht. Wenn man von symmetrischen β -Diketonen ausgeht, ist die Struktur der Mercaptole und damit auch die der daraus durch Aldolkondensation gewonnenen Thiophen-2-carbonsäuren eindeutig. Bei der Verwendung von unsymmetrischen β -Diketonen ist die Struktur der Mercaptole ungewiß und folgt mit Sicherheit erst aus der Struktur der daraus erhaltenen Thiophenderivate, wenn man diese mit auf eindeutigem Wege gewonnenen vergleichen kann:



I. Umsetzung von Thioglycolsäure und Thioglycolsäureester mit α, γ -Diketocarbonsäureestern und -säuren und Ringschluß zu Thiophendicarbonsäuren.

Wenn man - ausgehend von den oben genannten Arbeiten 4)5)6) - α, γ -Diketocarbonsäureester mit Thioglycolsäure und -ester umsetzt, kann man nicht von vorneherein sagen, welches Mercaptol, bzw. welcher ungesättigte Thioäther entstehen wird. Zwar erhielt L. Claisen¹⁸⁾ aus Acetonoxalester (α, γ -Diketovaleriansäureester) mit Orthoameisensäureester den α -Enoläthyläther und mit salzsaurem Formimöäther und Äthanol das α -Diäthylketal, so daß man eine bevorzugte Reaktion an der α -Carbonylgruppe erwarten kann, doch bleibt immer zu prüfen, ob man diese Ergebnisse einfach auf die Reaktion mit Thioglycolsäure übertragen kann. Der sicherste Nachweis dafür, welche Ketogruppe reagiert hat, ist der Ringschluß zur Thiophendicarbonsäure. Wenn die α -Ketogruppe reagiert hat, erhält man aus dem Mercaptol oder ungesättigten Thioäther eine Thiophen-2,5-dicarbonsäure, wenn die γ -Ketogruppe reagiert hat, eine Thiophen-2,3-dicarbonsäure, aus der man ein Anhydrid erhalten kann:



1. Acetonoxalester.

Wenn man Acetonoxalester mit Thioglycolsäureester und HCl umsetzt, sollte nach den auf S.2 geschilderten Regeln vorzugsweise der ungesättigte Thioäther entstehen. Das Reaktionsprodukt, das man am besten nach H. Fießelmann und M. Schneider¹⁹⁾ aus Natriumacteonoxalester und etwas mehr als der doppelt molaren Menge Thioglycolsäuremethylester durch Einleiten von HCl-Gas erhält, wiegt nach dem Abtrennen von NaCl und überschüssigem Thioglycolsäuremethylester etwa soviel, wie es der

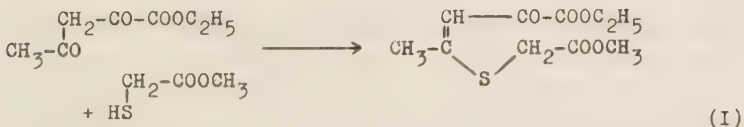
theoretischen Menge des Mercaptols entspricht. Es dürfte jedoch der ungesättigte Thioäther 1-(Carbomethoxymethylmercapto)-äthyliden-brenztraubensäureäthylester (I) vorliegen. Eine Reinigung ist nicht möglich, da die Verbindung nicht fest wird und sich bei der Destillation zersetzt.

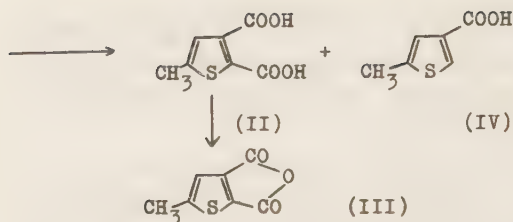
Der Ringschluß wurde in Anlehnung an A. Bezdrík, P. Friedländer und P. Königer²⁰⁾, die eine ähnliche Verbindung zur Thionaphthen-2,3-dicarbonsäure ringschlossen, in hochkonzentrierter wässriger Natronlauge durchgeführt, da der Versuch, mit dem jeweiligen Natriumalkoholat in Alkohol zu den entsprechenden Estern zu gelangen, unbefriedigend verlief. Wir erhielten 5-Methylthiophen-2,3-dicarbonsäure (II) in 37,5%iger Ausbeute, die schon von R.G. Jones²¹⁾ dargestellt wurde und beim Kochen mit Acetanhydrid das Säureanhydrid III liefert. Damit ist auf jeden Fall die Reaktion des Thioglycolsäureesters mit der χ -Ketogruppe gesichert.

Beim Ringschluß entsteht als Nebenprodukt eine geringe Menge einer Methylthiophenmonocarbonsäure vom Schmelzpunkt 130 - 131°. Durch Vergleich mit den infrage kommenden Methylthiophen-carbonsäuren

5-Methylthiophen-2-carbonsäure,	F. 137 - 138°
5- " -3- " ,	F. 131 - 132°
4- " -2- " ,	F. 120 - 121°
4- " -5- " ,	F. 147 - 148°

ist gesichert, daß es sich um die 5-Methylthiophen-3-carbonsäure (IV) handelt, die durch Decarboxylierung aus der Dicarbonsäure II entstanden ist und nicht etwa um ein Decarboxylierungsprodukt der isomeren 3-Methylthiophen-2,5-dicarbonsäure.





2. Acetonoxalsäurehydrat.

Da es nicht befriedigte, das Mercaptol I nur in unreiner Form in der Hand zu haben, wurde versucht, durch Umsetzung von Thioglycolsäure mit dem festen Acetonoxalsäurehydrat, das aus dem Natriumacetonoxalester durch Verseifen nach E. Theobald²²⁾ dargestellt wurde, zu einem festen, definierten Produkt zu gelangen.

Bei der Umsetzung von Acetonoxalsäurehydrat mit wasserfreier Thioglycolsäure in Methylenchlorid unter Einleiten von HCl-Gas entsteht, gleichgültig ob eine äquimolare oder überschüssige Menge von Thioglycolsäure angewendet wird, das Halbmercaptol 2-Hydroxy-2-carboxymethylmercapto-4-ketovaleriansäure (V). Die Halbmercaptolstruktur wird durch die Analyse und durch das IR-Spektrum des aus V durch Veresterung mit Diazomethan erhaltenen Dimethylesters VI, das eine OH-Bande bei 3450 cm^{-1} zeigt, bewiesen. (S. Abb. 1).

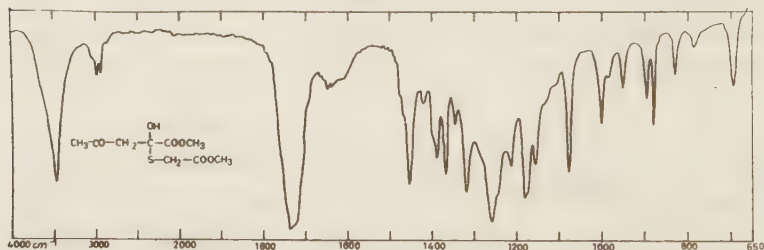
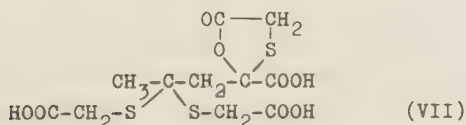


Abb. 1. IR-Spektrum von 2-Hydroxy-2-carbomethoxymethylmercapto-4-ketovaleriansäuremethylester (VI).

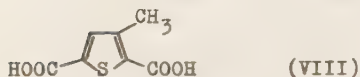
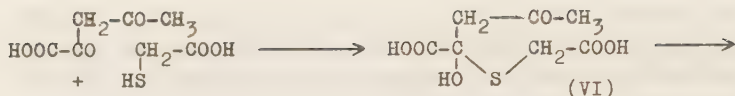
Die Tatsache, daß nur das Halbmercaptol gebildet wird, mag damit zu erklären sein, daß die Verbindung V in Methylen-

chlorid schwer löslich ist und sehr schnell aus dem Reaktionsmedium ausfällt. Wenn man die Reaktion in Chloroform, in dem die Verbindung V besser löslich ist, ausführt, erhält man bei Anwendung äquimolarer Mengen Thioglycolsäure auch das Halbmercaptol V, jedoch in wesentlich geringerer Ausbeute, neben einem undefinierbaren gelben Öl.

Die Frage, ob man bei Einwirkung größerer Mengen Thioglycolsäure auf β -Dicarbonylverbindungen zu Dimercaptolen gelangt, wurde von den obengenannten Autoren ⁴⁾⁵⁾⁶⁾ nicht untersucht. E.G. Rietz, R.D. Chapman und J.B. Fernandez ²³⁾ erhielten Dimercaptole bei der Einwirkung von Mercaptanen auf Acetonylaceton, doch handelt es sich ja hierbei um ein 1,4-Diketon. Bei der Umsetzung von 4 Äquivalenten Thioglycolsäure mit Acetonoxalsäurehydrat in Chloroform kann eine geringe Menge (7,5 %) einer Substanz isoliert werden, die nach der Analyse das Reaktionsprodukt von Acetonoxalsäure mit 3 Äquivalenten Thioglycolsäure ist. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit eines 1,3-Oxthiolanon-(5)-Ringes, doch mag es dahingestellt bleiben, welche der beiden ursprünglichen Ketogruppen die Mercaptolgruppe und welche den Lactonring gebildet hat. Am wahrscheinlichsten dürfte wohl nach den oben geschilderten Beobachtungen die Struktur des 2-Carboxy-2-[2'-bis-(carboxymethylmercapto)]-n-propyl-1,3-oxthiolanon-(5) (VII) sein.



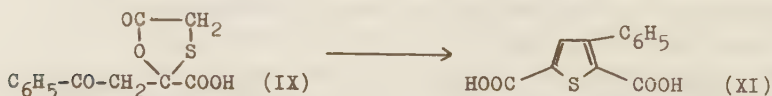
Der Befund, daß bei dem Halbmercaptol V die Halbmercaptolgruppierung in α -Stellung zur Carboxylgruppe steht, wird wieder durch den Ringschluß mit konzentrierter NaOH zur Thiophendicarbonsäure bewiesen. Es entsteht die schon von H. Fießelmann und R. Knerr ²⁴⁾ dargestellte 3-Methylthiophen-2,5-dicarbonsäure (VIII):



3. Acetophenonoxalsäure.

Acetophenonoxalsäure reagiert in Chloroform mit Thioglycolsäure und HCl-Gas zum 2- ω -Phenacyl-2-carboxy-1,3-oxthiolanon-(5) (IX). Der 1,3-Oxthiolanon-(5)-Ring ist hier so stabil, daß sich auch mit überschüssiger Thioglycolsäure kein Mercaptol bildet. Auch an der γ -Ketogruppe wird keine weitere Reaktion beobachtet. Das stimmt mit den unten berichteten Beobachtungen am α -Tetralonoxalester überein und es scheint eine allgemeine Eigenschaft phenylsubstituierter β -Diketone zu sein, daß die Reaktion mit Mercaptanen an der in γ -Stellung zur Phenylgruppe stehenden Ketogruppe stattfindet, denn auch E. Gründl⁶⁾ erhielt aus dem Benzoylacetone mit Thioglycolsäure die Mercaptolgruppierung in α -Stellung zur Methylgruppe und nicht zur Phenylgruppe.

Die Reaktion der Thioglycolsäure mit der α -Ketogruppe der Acetophenonoxalsäure wird letztlich wieder durch den Ringschluß mit konzentrierter NaOH bewiesen, der unter Öffnung des Lactonringes und Aldolkondensation die schon von R. Knerr²⁴⁾ dargestellte 3-Phenylthiophen-2,5-dicarbonsäure (XI) liefert. Die Dicarbonsäure bildet beim Kochen mit Acetanhydrid kein Säureanhydrid.



Den Strukturbeweis für den 1,3-Oxthiolanon-(5)-Ring liefert das IR-Spektrum des aus der Säure IX mit Diazomethan gewonnenen Methylesters X (Abb. 3, S.15). Die Bande bei 1790 cm^{-1} weist

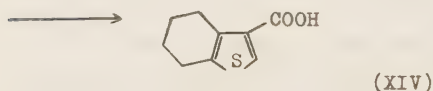
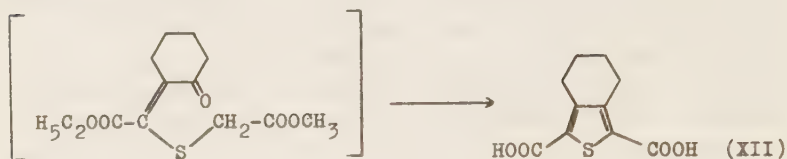
auf ein 5-Ringlacton hin²⁵⁾ und die Abwesenheit einer C=C-Doppelbindungsbande bei $1510 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ schließt die mit dem Lacton isomere Struktur des ungesättigten Thioäthers aus. (S. z.B. Abb. 2 und 4, S. 15). Außerdem wäre der ungesättigte Thioäther eine Dicarbonsäure, die bei der Veresterung mit Diazomethan einen Dimethylester mit einer von X abweichenden Analyse bilden würde.

4. Cyclohexanonoxalester.

Der Cyclohexanonoxalester verhält sich bei der Umsetzung mit Thioglycolsäureester wie der Acetonoxalester (S. 8). Hier wie dort deutet die Menge des entstandenen Reaktionsproduktes auf eine Mercaptolbildung hin, aber auch hier läßt sich das Reaktionsprodukt weder kristallisieren noch destillieren. Nach den auf S. 2 geschilderten Regeln sollte jedoch in der Hauptsache ein ungesättigter Thioäther entstanden sein.

Zum Unterschied von Acetonoxalester hat hier jedoch der Thioglycolsäureester nebeneinander mit beiden Ketogruppen reagiert, denn der Ringschluß mit wässriger Natronlauge liefert einmal eine Tetramethylenthiohendicarbonsäure in einer Ausbeute von 13 % d.Th., die beim Kochen mit Acetanhydrid kein Anhydrid bildet und deshalb die 3,4-Tetramethylenthiofen-2,5-dicarbonsäure (XII) sein muß. Durch Kochen mit Thionylchlorid und Einengen in Ammoniak erhält man daraus das Diamid XIII. Das zweite Produkt ist eine Tetramethylenthiofenmonocarbonsäure vom Schmelzpunkt $175 - 177^{\circ}$ (7,2 % Ausbeute). Diese Säure kann nicht durch einmalige Decarboxylierung aus der Dicarbonsäure XII entstanden sein, denn die 3,4-Tetramethylenthiofen-2-carbonsäure ist von H. Habicht⁵⁾ auf eindeutigen Wege hergestellt worden und hat einen Schmelzpunkt von $205 - 206^{\circ}$. Es bleibt nur noch die Möglichkeit, daß es sich um ein Decarboxylierungsprodukt der mit XII isomeren 4,5-Tetramethylenthiofen-2,3-dicarbonsäure handelt. Da die 4,5-Tetramethylenthiofen-2-carbonsäure von K.H. Schmidt²⁶⁾ synthetisiert wurde und einen Schmelzpunkt von $196 - 198^{\circ}$ hat, muß es sich bei unserer Verbindung um die bisher unbekannte 4,5-Tetramethylenthiofen-3-carbonsäure (XIV) handeln. Da im Thiophenring die Decarboxylierung in der

2-Stellung am leichtesten erfolgt, ist der Schluß auch einleuchtend. (S. z.B. S. 9).



5. α -Tetralonoxalester.

α -Tetralonoxalester verhält sich bei der Umsetzung mit Thio-
glycolsäure wie die Acetophenonoxalsäure, mit der er ja auch
insofern verwandt ist, als beide in der γ -Stellung einen Phe-
nylrest tragen. Die Reaktion führt mit oder ohne Lösungsmittel
auch mit überschüssiger Thioglycolsäure zum 2-Carbäthoxy-2-
[1-tetralonyl-(2)]-1,3-oxthiolanon-(5) (XV). Die Verbindung
hat einen Schmelzpunkt von 143 - 146°. Aus einem Ansatz in
Methylenchlorid wurde eine Substanz isoliert, die einen Schmelz-
punkt von 105 - 108° zeigte, kurz oberhalb des Schmelzpunktes
wieder fest wurde und dann wieder bei 143 - 146° schmolz. Offen-
bar handelt es sich dabei um eine Modifikationsänderung, denn
die IR-Spektren beider Substanzen sind identisch. Trotz der
Verwendung von Impfkristallen konnte die niedrig schmelzende
Form kein zweites Mal isoliert werden. Die Tendenz zur Bildung
des Lactonringes ist ähnlich wie bei der von A. Lüttringhaus
und H. Prinzbach¹⁶⁾ beobachteten Bildung des 1,3-Oxthiolanons-(5)
aus Chloral und Thioglycolsäureäthylester so groß, daß auch bei

der Umsetzung des α -Tetralonoxalesters mit Thioglycolsäure-methylester kein offenkettiges Produkt gebildet wird, sondern wieder nur die Verbindung XV isoliert werden kann.



Den Strukturbeweis für den 1,3-Oxthiolanon-(5) - Ring liefert wieder das IR-Spektrum (Abb. 5). Zum Vergleich werden hier die Spektren des 2-Methyl-2-carbomethoxy-1,3-oxthiolanon-(5) (XVI), das aus der von K. Jönsson¹¹⁾ dargestellten Säure gewonnen wurde, und des 2- ω -Phenacyl-2-carbomethoxy-1,3-oxthiolanon-(5) abgebildet.

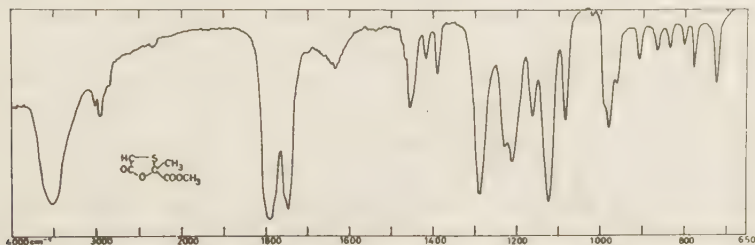


Abb. 2. IR-Spektrum von 2-Methyl-2-carbomethoxy-1,3-oxthiolanon-(5). (XVI)

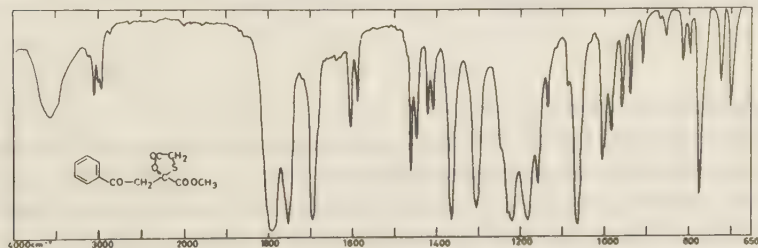


Abb. 3. IR-Spektrum von 2- ω -Phenacyl-2-carbomethoxy-1,3-oxthiolanon-(5). (IX)

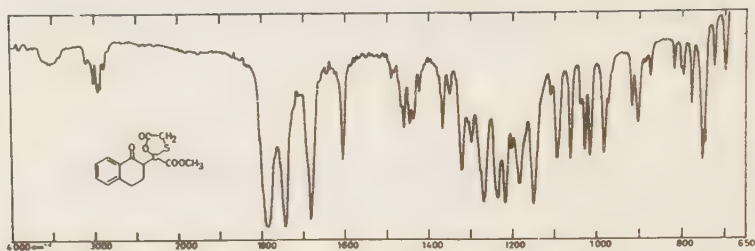


Abb. 4. IR-Spektrum von 2-Carbomethoxy-2-[1-tetralonyl-(2)]-1,3-oxthiolanon-(5). (XVII)

Wie deutlich zu erkennen ist, kann die Bande bei 1790 cm^{-1} als charakteristisch für das Carbonyl des Fünfringlactons angesehen werden.

An der Verbindung XV wurde die 1,3-Oxthiolanon-(5)-Struktur zusätzlich durch ein NMR-Spektrum (Abb. 5) gesichert.

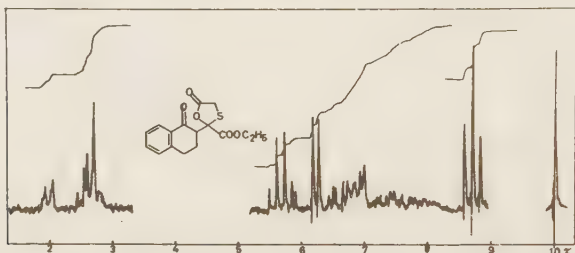


Abb. 5. 60 MHz-NMR-Spektrum des 2-Carbäthoxy-2-[1-tetralonyl-(2)]-1,3-oxthiolanon-(5). (XV), Lösung in CDCl_3 , TMS als innerer Standard (Jeol) +)

+) Die mit (Jeol) gekennzeichneten NMR-Spektren wurden mit einem 60 MHz-NMR-Spektrographen der Firma Jeol am hiesigen Institut aufgenommen. Die mit (Varian) gekennzeichneten NMR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. L. Pohl, Institut für Organische Chemie der TH Braunschweig.

Zuordnung der NMR-Signale:

Shift τ [ppm]	Multiplizität	P.Z.	Zuordnung
1,96 (Zentrum)	Multiplett	1	aromat. o-Carbonyl-Prot.
2,65 (Zentrum)	Multiplett	3	aromat. Protonen
5,68	Quartett	2	Äthylester
8,70	Triplett	3	
5,90; 6,17; 6,26; 6,53	AB-Quartett, $J_{AB} = 15,0$ Hz	2	CH ₂ -Gruppe des Lactons
6,4-8,3	Multiplett	5	5 Protonen des hydrierten 6-Ringes

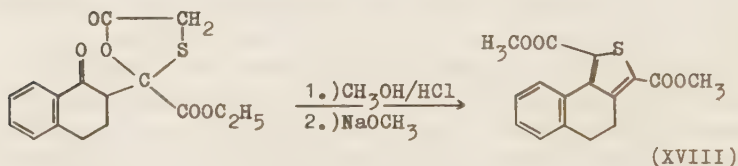
Die auffälligsten Merkmale des Spektrums sind das AB-System und das sehr breite Multiplett der fünf Sechsringprotonen, das an eine Verunreinigung denken läßt. Das AB-System erklärt sich aus der durch die Ringspannung fixierte Lage der beiden Methylenprotonen, die dadurch magnetisch ungleichwertig werden. Die Vergleichsverbindung XVI zeigt in ihrem NMR-Spektrum ein genau gleiches AB-Quartett ($\tau = 5,90; 6,17; 6,24; 6,50$ ppm; $J_{AB} = 15,1$ Hz). Um eine Verunreinigung auszuschalten, die an sich unwahrscheinlich war, da auch der auf verschiedenen Wegen hergestellte Methylester XVII ein gleiches Multiplett zeigt, wurde das NMR-Spektrum des 2-Formyltetralon-(1)-2-äthylenacetal²⁷⁾ aufgenommen, das in dem hydrierten Sechsring fünf ähnliche Protonen besitzt. Auch hier erhält man ein von $\tau = 7,0 - 8,25$ ppm reichendes Multiplett.

Wenn es auch aufgrund der bei der Acetophenonoxalsäure (S. 12) gemachten Erfahrungen ziemlich sicher ist, daß die Thioglycolsäure mit der zur Carbonestergruppe α -ständigen Carbonylgruppe reagiert, so kann den endgültigen Beweis dafür auch hier erst der Ringschluß zum Thiophen erbringen.

Der Oxthiolanoncarbonsäureester XV erfährt bei der Behandlung mit Methanol und HCl-Gas sicher Ringöffnung zum Methylester und wahrscheinlich partielle Umesterung der Carbäthoxygruppe. Dieses Produkt kann jedoch nicht gereinigt werden, da es sich bei der Destillation sehr stark zersetzt und zwar beim Versuch, es aus Methanol umzukristallisieren, bei tiefer Temperatur kristallin wird, jedoch einen so niedrigen Schmelzpunkt hat, daß es nicht isoliert werden kann. Da bei der Veresterung immer Verfärbungen auftreten, vermuteten wir, daß auch Zersetzungs-

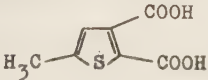
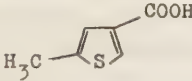
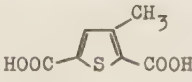
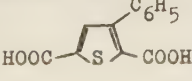
produkte den Schmelzpunkt soweit herabdrücken, denn das Ausgangsprodukt schmilzt mit 143° recht hoch und der Methylester hat einen Schmelzpunkt von 167° (s.u.). Der Versuch, mit Diazomethan zu einer schonenderen Ringöffnung²⁸⁾ zu kommen, schlug jedoch fehl und wir erhielten neben unverändertem Ausgangsprodukt den Methylester XVII. Dieser etwas ungewöhnliche Befund folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrum, in dem die Äthylestergruppe verschwunden und stattdessen eine Methylestergruppe zu sehen ist. Der Methylester wurde auch noch aus α -Tetralon-oxalsäuremethylester und Thioglycolsäure hergestellt. Die IR-Spektren zeigen völlige Übereinstimmung.

Der bei der Veresterung mit Methanol/HCl erhaltene Dimethylester kann leicht mit 2n Methylatlösung zum 4,5-Dihydronaphtho [1.2-c] thiophen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (XVIII) ringgeschlossen werden.

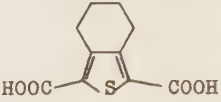
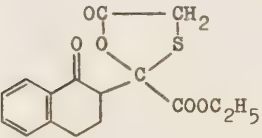
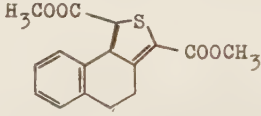


Durch Verseifen mit methanolischer KOH wird die Dicarbonsäure (XIX) erhalten, die beim Kochen mit Acetanhydrid kein Säureanhydrid bildet, also keine Thiophen-2,3-dicarbonsäure sein kann. Beim Kochen mit Thionylchlorid erhält man das Säurechlorid XX, aus dem man mit konzentriertem Ammoniak das Diamid XXI bekommt.

Tabelle 1. Übersicht über die wichtigsten in Kap. I dargestellten Mercaptole und 1,3-Oxthiolanone-(5) und die daraus gewonnenen Thiophencarbonsäuren.

$ \begin{array}{c} \text{CH-CO-COOC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C-C} \quad \text{S} \quad \text{CH}_2\text{-COOCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array} $	 (II) F. 211 - 2° (Lit.²¹) 216° 37,5 % Ausbeute
(I)	 (IV) F. 130 - 1° (Lit.²⁹) 131 - 2° 1,2 % Ausbeute
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO-CH}_3 \\ \\ \text{HOOC-C} \quad \text{S} \quad \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $ (V) F. 99 - 102°; 81,9 % Ausbeute	 (VIII) F. 265 - 70° (Z.); (Lit.²⁴) 266° 31 % Ausbeute
$ \begin{array}{c} \text{OC} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-C-COOH} \\ \parallel \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{(S-CH}_2\text{-COOH)}_2 \end{array} $ (VII) F. 145 - 7° (Z.); 7,5 % Ausbeute	
$ \begin{array}{c} \text{OC} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-C-COOH} \end{array} $ (IX) F. 127 - 32° (Z.); 77,5 % Ausbeute	 (XI) F. 291 - 2°; (Lit.²⁴) 295° 57 % Ausbeute

Fortsetzung Tabelle 1

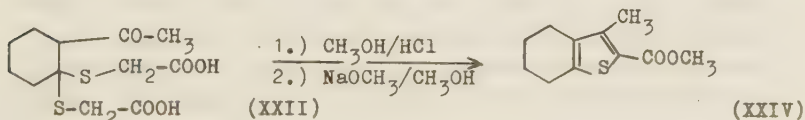
	 (XII) F. 285 - 9°; 13 % Ausbeute
	 (XIV) F. 175 - 7°; 7,2 % Ausbeute
 (XV) F. 143 - 6°; 85,5 % Ausbeute	 (XVIII) F. 161 - 162,5°; 47,5 % Ausbeute

II. Umsetzung von Thioglycolsäure und Thioglycolsäureester mit Acylcycloanon und Ringschluß zu Thiophencarbonsäureestern.

Die beim Cyclohexanonoxalester (S. 13) beobachtete Reaktion mit Thioglycolsäureester mit beiden vorhandenen Carbonylgruppen gab dazu Anlaß, die Reaktion der Thioglycolsäure mit einfacheren unsymmetrischen cyclischen β -Diketonen zu untersuchen. Als Beispiele wurden die Acylcycloanone Acetylcyclohexanon, Acetylcyclopentanon, Acetyl- α -tetralon und Hydroxymethylen- α -tetralon gewählt. Ein ähnliches Problem wurde von B. Eistert und R. Wessendorf³⁰⁾ bearbeitet, die die Frage untersuchten, welcher Art die Pyrazolderivate sind, die bei der Umsetzung von unsymmetrischen β -Diketonen, insbesondere Acetylcyclohexanon und Acetylcyclopentanon, mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstehen. Durch definierte Blockierung jeweils einer der beiden Ketogruppen, Umsetzung zum Dinitrophenylhydrazon, Abspaltung der blockierenden Gruppe und Ringschluß zum Pyrazol gelang es ihnen nachzuweisen, daß bei den freien β -Dicarbonylverbindungen die primäre Reaktion vorzugsweise an der Acetyl-Carbonylgruppe ansetzt und der Ringschluß dann mit der cyclischen Carbonylgruppe bzw. deren Enolform vor sich geht.

1. Acetylcyclohexanon.

Die Reaktion der Thioglycolsäure mit Acetylcyclohexanon bietet ein umgekehrtes Bild. Acetylcyclohexanon reagiert an der cyclischen Ketogruppe mit zwei Molekülen Thioglycolsäure zum Mercaptol XXII und bildet nach der Veresterung (XXIII) beim Ringschluß 3-Methyl-4,5-tetramethylthiophen-2-carbonsäuremethylester (XXIV):



Der Beweis dafür, daß das Mercaptol XXII mit der cyclischen Ketogruppe des Acetylcyclohexanons gebildet wird, wurde auf zwei Wegen erbracht.

1. M. Siply³¹⁾ untersuchte in gleichlaufenden Versuchen die Umsetzung von 1-Chlor-2-acetylcyclohexen-(1) mit Thioglycol-säuremethylester. Durch Michaeladdition, HCl-Abspaltung und Ringschluß erhielt er auf diesem eindeutigen Wege den gleichen 3-Methyl-4,5-tetramethylthiophen-2-carbonsäuremethylester (XXIII). Die Identität beider Substanzen ergab sich aus dem Schmelzpunkt und dem Mischschmelzpunkt.

2. Der 3-Methylthionaphthen-2-carbonsäuremethylester und die Säure sind von A. Ricci³²⁾, die Säure unabhängig davon von R. Gaertner³³⁾ dargestellt worden. Als Strukturbeweis kann deshalb die Dehydrierung von XXIV herangezogen werden.

Die Dehydrierung wurde mit überschüssigem Schwefel in der Schmelze bei 210-215° durchgeführt, nachdem beim Kochen mit Schwefel in Dimethylformamid keine Reaktion zu beobachten war. Der erhaltene dehydrierte Ester (XXV) konnte nicht vom überschüssigen Schwefel befreit werden und zeigte deshalb einen Schmelzpunkt von 92-101° (Lit.³²⁾ 101-102°). Durch Verseifung wurde daraus die reine Säure XXVI erhalten, deren Schmelzpunkt 240-241° mit den angegebenen (³²⁾ 239-240°; ³³⁾ 244-244,5°) übereinstimmt. Damit ist die oben angegebene Reaktionsfolge gesichert.

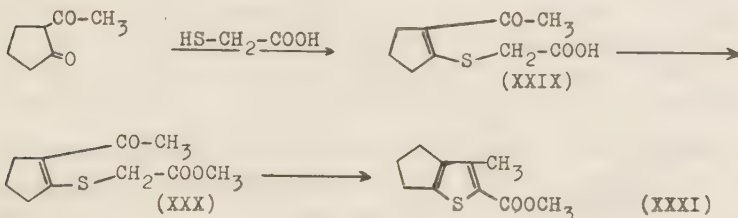
Die aus dem Ester XXIV erhaltene Säure XXVII kann als Thiophen-2-carbonsäure leicht zum 3-Methyl-4,5-tetramethylen-thiophen (XXVIII) decarboxyliert werden.

2. Acetylcyclopentanon.

Das Acetylcyclopentanon reagiert mit Thioglycolsäure in gleicher Weise wie das Acetylcyclohexanon an der cyclischen Carbonylgruppe, jedoch entsteht hier nur der ungesättigte Thioäther XXIX. Selbst mit überschüssiger Thioglycolsäure kann kein Mercaptol erhalten werden. In diesem Falle ist nicht das zum ungesättigten Thioäther isomere 1,3-Oxthiolanon-(5) entstanden.

Das ergibt sich aus der leichten Löslichkeit der Säure in Bicarbonatlösung, der Bildung des Methylesters XXX mit Diazomethan und nicht zuletzt aus dem IR-Spektrum (Abb. 6), in dem die auf S. 16 erwähnte Bande bei 1790 cm^{-1} fehlt und das eine sehr langwellige C=C-Doppelbindungsbande bei 1505 und 1515 cm^{-1} zeigt.

Die Reaktion der cyclischen Carbonylgruppe mit der Thioglycolsäure wird wieder durch den Ringschluß des Methylesters XXX zum 3-Methyl-4,5-trimethylthiophencarbonsäuremethylester-(2) (XXXI) bewiesen. Auch hier erhielt M. Siply³¹⁾ die gleiche Verbindung aus dem 1-Chlor-2-acetylcyclopenten-(1). Gegen die Reaktion an der Acetylgruppe spricht auch noch die Tatsache, daß sich beim Reaktionsprodukt kein Hinweis auf das Vorhandensein von cis-trans-Isomeren findet, wie sie bei den im folgenden zu besprechenden α -Tetralonderivaten auftreten.



Die IR-Spektren der Säure XXIX und des Esters XXX (Abb. 6 und 7) zeigen einige Besonderheiten, die aus der Tatsache folgen, daß die Ketogruppe und die Carboxymethylmercaptogruppe notwendigerweise in cis-Stellung zueinander stehen. Sie sind daher in gewisser Weise geeignet, als Standard für eine solche Anordnung zu dienen und die IR-Spektren von Verbindungen, bei denen Keto- und Carboxymethylmercaptogruppe in cis- oder trans-Stellung stehen können, darauf zu beziehen.

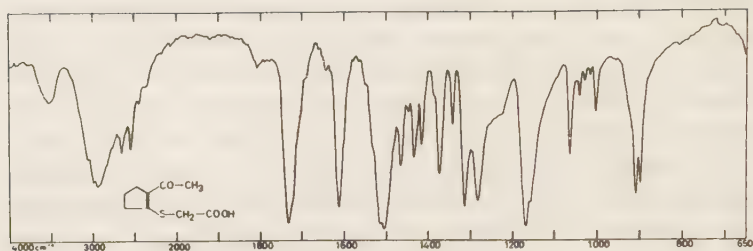


Abb. 6: IR-Spektrum von 1-Acetyl-2-carboxymethylmercapto-cyclopenten-(1). (XXIX).

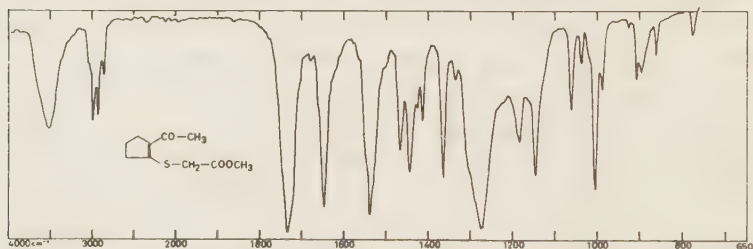


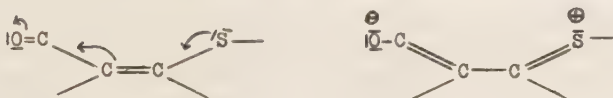
Abb. 7: IR-Spektrum von 1-Acetyl-2-carbomethoxymethylmercapto-cyclopenten-(1). (XXX).

Zum Vergleich seien die charakteristischen Banden beider Spektren einander gegenübergestellt:

XXIX	XXX
1730 cm^{-1} : C=O, Carbonsäure	1732 cm^{-1} : C=O, Carbonester
1610 cm^{-1} : C=O, ungesätt. Keton	1647 cm^{-1} : C=O, ungesätt. Keton
1505, 1515 cm^{-1} : C=C	1538 cm^{-1} : C=C

An den angegebenen Banden fällt auf, daß die Carbonylbanden der Säure XXIX und des Esters XXX nach Form und Lage fast identisch sind und daß die Keto- und die C=C-Doppelbindungsbande der Carbonsäure gegenüber den entsprechenden Banden des Esters stark nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Diese Befunde lassen sich wie folgt interpretieren: Das betrachtete System ist ein mesomeriefähiges Gebilde, in dem die Doppelbindung von einer elektronenziehenden, der C=O-Gruppe,

und einer elektronenspendenden Gruppe, dem zweibindigen Schwefelatom, flankiert wird. Das führt in der dipolaren mesomeren Form zur Aufhebung der Doppelbindung und bedeutet im ganzen gesehen eine Erniedrigung der Bindungsordnung der C=C-Doppelbindung, die sich durch eine Verschiebung der IR-Bande nach niederen Frequenzen bemerkbar macht.



Da sich diese Mesomerieeinflüsse an der Doppelbindung additiv zusammensetzen, kann man z.B. aus den in der Literatur³⁴⁾ angegebenen Werten für die Doppelbindungsabsorption des Methylvinylsulfids von 1587 cm^{-1} und des Methylvinylketons von 1621 cm^{-1} und dem z.B. von K. Nakanishi²⁵⁾ angegebenen Wert für eine normale tetrasubstituierte Doppelbindung von 1670 cm^{-1} die in dem obenstehenden Konjugationssystem zu erwartende C=C-Doppelbindungsbande errechnen und gelangt mit 1537 cm^{-1} zu einem Wert, der mit dem beobachteten recht gut übereinstimmt.

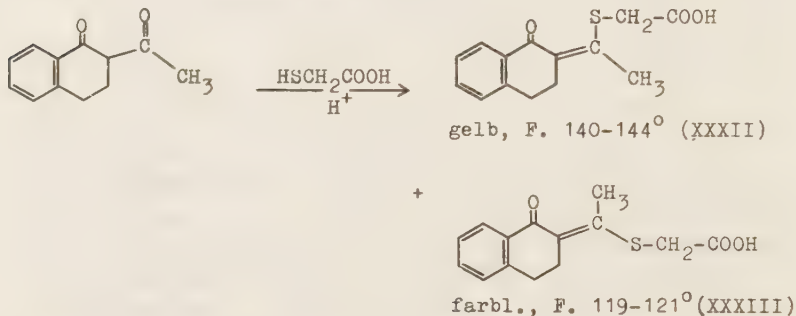
Die oben bemerkte Gleichheit der C=O-Banden der Carbonsäure und des Esters deutet nun auf eine vollständige intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Carbonylgruppe und der Carboxylgruppe hin, wodurch das Carboxyl-C=O den Charakter eines Ester-C=O bekommt, also von seiner normalen Position bei 1710 cm^{-1} (Carbonsäuredimer) nach 1730 cm^{-1} verschoben wird. Mit der Ausbildung der Wasserstoffbrücke wird aber gleichzeitig die oben angegebene polare Mesomerieform begünstigt, was sowohl eine Erniedrigung der C=O- als auch der C=C-Bindungsordnung und damit eine Verschiebung beider Banden nach niederen Frequenzen bewirkt.

Beide Spektren finden also auch die cis-Anordnung von Carbonyl- und Carboxymethylmercaptogruppe ihre Erklärung.

3. Acetyl- α -tetralon.

Acetyl- α -tetralon reagiert mit Thioglycolsäure sehr schwer. Die Reaktion greift an der Acetyl-Ketogruppe an und es entsteht

der ungesättigte Thioäther, der hier cis-trans-Isomere bildet, nämlich cis-β-[(Carboxymethylmercapto-methyl)-methyl]-α-tetralon (XXXII) und trans-β-[(Carboxymethylmercapto-methyl)-methyl]-α-tetralon (XXXIII). ⁺)



Die Verbindung XXXII ist gelb gefärbt und hat einen Schmelzpunkt von 140-144°, die Verbindung XXXIII ist farblos, schmilzt bei 119-121° und wandelt sich dabei in die höher schmelzende Verbindung um, das heißt, sie wird kurz oberhalb des Schmelzpunktes wieder fest und schmilzt dann bei etwa 140°.

Die Reaktion des Acetyl-α-tetralons mit Thioglycolsäure ist außerordentlich träge. Wenn man nach dem normalen Verfahren (Einleiten von HCl-Gas in die Mischung der Komponenten) arbeitet, wird das Reaktionsprodukt in 7,2 %iger Ausbeute erhalten. Die beste Ausbeute (17 %) erhält man, wenn man die Mischung der Komponenten unter Zugabe von etwas konzentrierter Schwefelsäure mit Benzol am Wasserabscheider 7 Stunden lang kocht. Die Ausbeute kann weder durch Erhöhung der Reaktionszeit, noch durch Änderung des Mischungsverhältnisses, noch durch Änderung des

⁺) Da die olefinische Doppelbindung tetrasubstituiert ist, kann sich die Bezeichnung cis und trans nicht auf die Stellung der Wasserstoffatome beziehen. Wenn im folgenden von cis und trans die Rede ist, so bezieht sich das, wenn nicht besonders vermerkt, auf die Stellung der Thioäthergruppierung zur Keto-gruppe.

Katalysators, etwa durch p-Toluolsulfosäure, Trifluoressigsäure, Polyphosphorsäure oder Zugabe von mehr konzentrierter Schwefelsäure, geändert werden. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht leicht einzusehen, denn wie schon erwähnt erhielt E. Gründl⁶⁾ aus dem Benzoylaceton mit Thioglycolsäure das Mercaptol leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute. Unser vergeblicher Versuch, aus Benzoyl- α -tetralon ein Reaktionsprodukt mit Thioglycolsäure zu erhalten, hat allerdings eine Parallele in dem gescheiterten Versuch von Gründl, eine Umsetzung mit Dibenzoylmethan zu erreichen. Desgleichen ist es uns nicht gelungen, das erstmals von uns durch Esterkondensation mit Natriumamid aus α -Tetralon und Phenylelessigsäurephenylester dargestellte Phenylacetyl- α -tetralon (XXXIV) mit Thioglycolsäure umzusetzen.

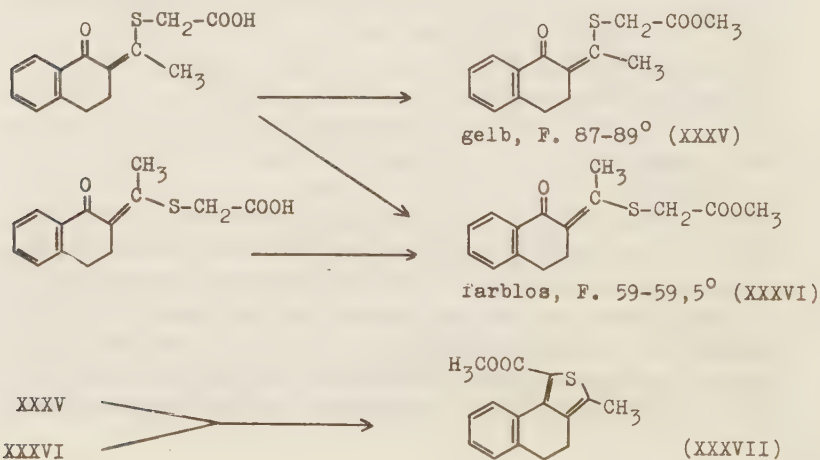
Die hier und beim Acetylcyclopentanon beobachtete Reaktion eines β -Diketons mit Thioglycolsäure zum ungesättigten Thioäther steht nicht im Widerspruch zu dem auf S. 5 angegebenen Reaktionsschema für die unterschiedliche Reaktion von Thioglycolsäure und -ester, da die Reaktion mit der Thioglycolsäure nicht notwendigerweise zum 1,3-Oxthiolanon-(5) oder Mercaptol führen muß.

Die cis-trans-Isomeren XXXII und XXXIII werden erhalten, wenn man den Reaktionsansatz so aufarbeitet, daß man das Lösungsmittel, die überschüssige Thioglycolsäure und nicht umgesetztes Acetyl- α -tetralon abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird dabei der Ölbadtemperatur von ca. 200° ausgesetzt. Aus dem Destillationsrückstand kristallisiert dann mit Methylacetat die hochschmelzende gelbe Verbindung XXXII, während man aus der Mutterlauge mit Cyclohexan die tiefer schmelzende farblose Verbindung XXXIII erhalten kann. Die Reinigung der letzteren ist etwas schwierig, da in Lösung, besonders bei höherer Temperatur, immer etwas Isomerisierung stattfindet; man muß beim Umkristallisieren also immer bei möglichst niedrigen Temperaturen arbeiten. Offenbar ist in der Reaktionslösung primär nur das instabilere farblose Isomer vorhanden. Wenn man nämlich aus dem Reaktionsansatz die Säure mit Natriumbicarbonat extrahiert, erhält man nur das farblose Isomer XXXIII. Dieses kann nicht während des Extraktionsvorganges entstanden sein, denn

eine Lösung des gelben Isomeren XXXII in wässriger Natriumbicarbonatlösung zeigte nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad eine kaum nachzuweisende Isomerisierung zu XXXIII. Etwa vorhandenes gelbes Isomer XXXII hätte also auf jeden Fall bemerkt werden müssen.

Bei den aus den Säuren XXXII und XXXIII erhaltenen Estern kehren sich die Stabilitätsverhältnisse um. Bei der Veresterung der gelben cis-Säure XXXII nach Clinton und Laskowsky erhält man ein Gemisch der cis- und trans-Methylester XXXV und XXXVI. Selbst bei der Veresterung mit Diazomethan wurden neben 66,9 % des gelben cis-Esters 17,6 % des farblosen trans-Esters isoliert. Man erhält dagegen bei der Veresterung der trans-Säure XXXIII den trans-Ester in reiner Form. Ebenso wird bei der Umsetzung von Acetyl- α -tetralon mit Thioglycolsäuremethylester und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch Destillation nur der trans-Ester in 4,7 % Ausbeute erhalten.

Bei dem Ringschluß der cis- und trans-Ester XXXV und XXXVI mit methanolischer Methylatlösung geben beide Isomere in praktisch gleicher Ausbeute (87,5 % bzw. 85,8 %) den 3-Methyl-4,5-dihydronaphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester (XXXVII). Das bestätigt die Vermutung von Habicht⁵⁾, daß er wohl cis-trans-isomere ungesättigte Thioäther in der Hand gehabt hat, diese jedoch bei der Ringschluß-Reaktion unter dem Einfluß des Alkalis so leicht isomerisieren, daß kein Einfluß auf den Ablauf der Ringschlußreaktion beobachtet wird.



4. Die Zuordnung der cis-trans-Isomeren XXXII und XXXIII.

Cis-trans-Isomerie an ungesättigten Thioäthern, die vorzugsweise durch Anlagerung von Mercaptanen an Acetylenverbindungen erhalten wurden, ist in der Literatur mehrfach beschrieben. So isolierten E.P. Kohler und H. Potter³⁶⁾ die cis-trans-Isomeren, die bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit p-Thiokresol entstehen. H. Beringer³⁷⁾ isolierte bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit Thioessigsäure ein cis-trans-Isomerenpaar und ebenso konnte B. Holmberg¹⁵⁾ ein solches bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit Thioglycolsäure erhalten. Die genannten Verfasser haben die Frage der Zuordnung der Isomeren nicht diskutiert. D.S. Tarbell und M.A. McCall³⁹⁾ trennten die cis-trans-Isomeren von Propenylphenylsulfid und charakterisierten sie, da es sich dabei um 1,2-disubstituierte Äthylene handelt, anhand der IR-Spektren. Das gleiche Verfahren wurde von D.S. Tarbell und W.E. Lovett⁴⁰⁾ bei dem Isomerengemisch des n-Hexylpropenylsulfids angewendet. F. Thoma⁴⁾ berichtet über ungesättigte Thioäther, die bei der Umsetzung von β -Ketosäureestern mit Thioglycolsäureestern entstehen und denen aufgrund der Beobachtung, daß sie keinen Dieckmannschen Ringschluß zum Hydroxythiophen geben, die Struktur eines cis-Crotonsäureesters zugeordnet wird. Hingegen erhielt K. Funk⁴¹⁾ aus dem Natriumsalz des Thioacetessigesters und Chloressigester offenbar vorwiegend einen trans-Crotonsäureester, da die erhaltene Verbindung teilweise cyclisiert werden konnte. H. Habicht⁵⁾ vermutet, daß seine aus β -Ketoaldehyden und Thioglycolsäureestern erhaltenen ungesättigten Thioäther als cis-trans-Isomere vorliegen, kann jedoch beim Ringschluß kein unterschiedliches Verhalten des ungesättigten Thioäthers und des Mercaptols beobachten, was auf eine schnelle Isomerisierung im Reaktionsmedium hindeutet. K. Dimroth, H. Follmann und G. Pohl⁴²⁾ berichten über Divinylthioäther, bei denen die cis- und trans-Isomeren im wesentlichen durch die NMR-Spektren aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten für cis- und trans-Äthylenprotonen zugeordnet werden. Schließlich bestimmten A. Schönberg und K. Praefke⁴³⁾ das cis-trans-Isomerengemisch von α,β -Dialkylmercaptoacrylsäureäthylestern anhand des NMR-Spektrums aus der Differenz der τ -Werte der β -Vinylprotonen und Vergleich mit den von L.M. Jackman⁴⁴⁾ angegebenen Werten für α,β -ungesättigte Ester. Die Extrapolation von den α,β -unge-

sättigten Estern auf die in α - und β -Stellung durch Alkylmercaptogruppen substituierten Derivate erscheint auf den ersten Blick etwas fraglich zu sein, da der Einfluß der zum betrachteten Proton einmal in cis- und einmal in trans-Stellung stehenden Alkylmercaptogruppe außer acht gelassen wird. Immerhin geben C. Pascual, J. Meier und W. Simon⁵⁷⁾ bei ihren Regeln zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von Protonen an einer Doppelbindung an, daß eine Alkylmercaptogruppe in cis-Stellung mit $-0,24$ und in trans-Stellung mit $-0,04$ ppm in die Rechnung eingeht.

Da die von uns erhaltenen Isomerenpaare XXXII/XXXIII und XXXV/XXXVI tetrasubstituierte Äthylene sind, sind alle Zuordnungsverfahren, die sich auf die cis- und trans-Stellung von Äthylenprotonen gründen, nicht anwendbar. Die Carbonsäuren XXXII und XXXIII lassen sich jedoch durch den Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen der dazugehörigen Ester XXXV und XXXVI zuordnen. Man benutzt die IR-Spektren der auf S. 24 besprochenen Verbindungen XXIX und XXX als Standard, da diese eine cis-Anordnung besitzen. Die IR-Daten dieser Verbindungen sind deshalb in der Tabelle 2 noch einmal mit aufgenommen. Die Struktur der Ester kann unabhängig davon durch die NMR-Spektren zugeordnet werden. Beide Befunde ergänzen sich.

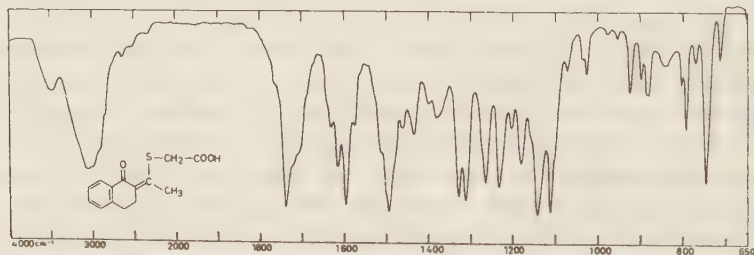


Abb. 8: IR-Spektrum von cis-B-[(Carboxymethylmercapto-methyl)-methylen]- α -tetralon. (XXXII)

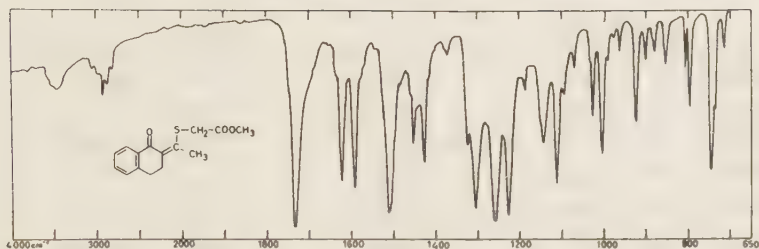


Abb. 9: IR-Spektrum vom cis-β-[(Carbomethoxymethylmercapto-methyl)-methylene]-α-tetralon. (XXV)

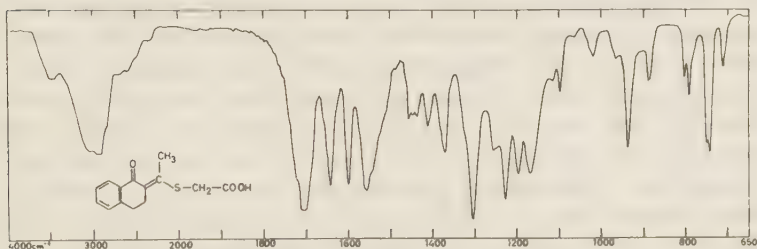


Abb. 10: IR-Spektrum von trans-β-[(Carboxymethylmercapto-methyl)-methylene]-α-tetralon. (XXXIII)

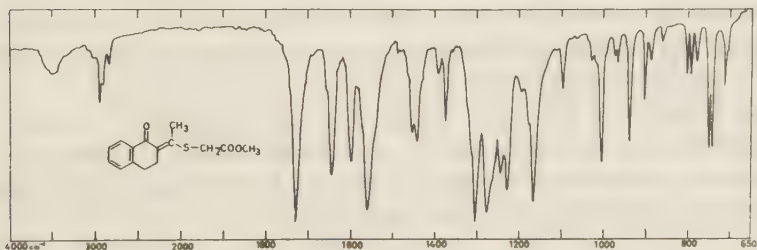


Abb. 11: IR-Spektrum von trans-β-[(Carbomethoxymethylmercapto-methyl)-methylene]-α-tetralon. (XXXVI)

Tabelle 2. Zuordnung der wichtigsten Banden.

	R	COOR	C=O	C=C
XXIX	H	1730	1610	1515, 1505
XXX	CH ₃	1732	1647	1538
XXXII	H	1738, 1710 sh	1632, 1615	1514 sh, 1495
XXXV	CH ₃	1738	1627	1515
XXXIII	H	1718 sh, 1704	1641	1554, 1540 sh
XXXVI	CH ₃	1731	1645	1562, 1547 sh

Aus der Tabelle 2 ist folgendes zu entnehmen: Die Säure XXXII bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, da die Säure und der dazugehörige Ester XXXV eine gleiche COOR-Bande bei 1738 cm^{-1} zeigen, nebst einer Verschiebung der C=O- und der C=C-Bande der Säure nach längeren Wellenlängen (1615 bzw. 1495 cm^{-1} , s.S. 25). Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke kann jedoch nur das cis-Isomer bilden, wie sich an einem Dreiding-Modell leicht zeigen läßt. Die Bildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke ist jedoch nicht vollständig, wie die Schulter bei 1710 (Carbonsäure, dimer) und die kurzwelligeren C=O- und C=C-Banden (1632 bzw. 1514 cm^{-1}) zeigen. Die Säure XXXIII zeigt eine normale Bande für das COOH-Dimere (1704 cm^{-1}) und stimmt in den C=O- und C=C-Banden im wesentlichen mit denen des zugehörigen Esters überein, weswegen trans-Struktur angenommen werden kann. Die Breite der Banden ist hier möglicherweise auf eine Verunreinigung durch das cis-Isomer zurückzuführen, da die Säure XXXIII schwierig rein darzustellen ist.

Die Ester XXXV und XXXVI lassen sich unabhängig davon durch Untersuchung des Einflusses "long range shielding effect" der Carbonylgruppe auf die Methyl- und die Methylenmercaptogruppe in cis- bzw. trans-Stellung zuordnen.

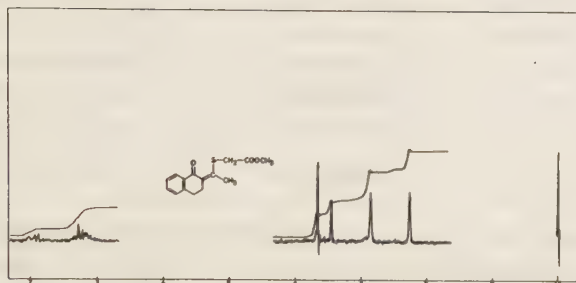


Abb. 12: 60 MHz NMR-Spektrum des cis-β-[(Carbomethoxymethyl-mercapto-methyl)-methylen]-α-tetralon. (XXXV). Lösung in CCl₄, TMS als innerer Standard. (Varian).

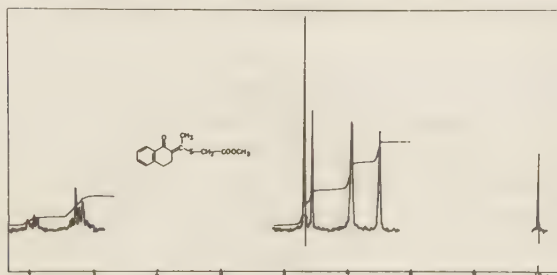


Abb. 13: 60 MHz NMR-Spektrum des trans-β-[(Carbomethoxymethyl-mercapto-methyl)-methylen]-α-tetralon. (XXXVI). Lösung in CCl₄, TMS als innerer Standard. (Varian).

Zuordnung der NMR-Signale:

Zu Abb. 12

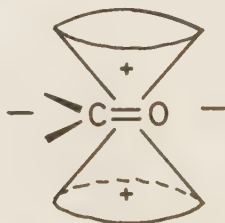
Chem. shift τ [ppm]	Multiplizität	P.Z.	Zuordnung
2,04 (Zentrum)	Multipllett	1	aromat. o-Carbonyl-Prot.
2,77 (Zentrum)	Multipllett	3	aromat. Protonen
6,35	Singulett	3	Methylester
6,55	Singulett	2	Mercaptomethylen
7,16	(Singulett)	4	entartetes A ₂ B ₂ -System des hydrierten Ringes
7,75	Singulett	3	Vinylmethyl

Zu Abb. 13 (XXXVI).

Chem. shift τ [ppm]	Multiplizität	P.Z.	Zuordnung
2,05 (Zentrum)	Multiplett	1	aromat. o-Carbonyl-Prot.
2,79 (Zentrum)	Multiplett	3	aromat. Protonen
6,31	Singulett	3	Methylester
6,44	Singulett	2	Mercaptomethylen
7,07	(Singulett)	4	entartetes A_2B_2 -System des hydrierten Ringes
7,50	Singulett	3	Vinylmethyl

Die Werte für die chemische Verschiebung stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. Der Wert für die Methylengruppe wurde nach zwei verschiedenen Quellen aus den Abschirmkonstanten für disubstituierte Methylen zu $\tau = 6,58$ ppm und $\tau = 6,35$ ppm berechnet.

Die Abschirmung der Carbonylgruppe hat dem Vorzeichen nach folgende Form (s. z.B. Jackman⁴⁴):



Am Dreiding-Modell der beiden cis-trans-isomeren Ester läßt sich nun leicht zeigen, daß die Methylgruppe in cis-Stellung zur Carbonylgruppe neben der Carbonylgruppe, also im Bereich negativer Abschirmung steht. Das Signal erscheint bei niedriger Feldstärke, d.h. kleinerem τ -Wert als das der trans-ständigen Methylgruppe. Wenn die Methylenmercapto-Gruppe in cis-Stellung zur Ketogruppe steht, zeigt das Modell, daß die Methylengruppe hier nicht neben, sondern nur irgendwo ober- oder unterhalb der Ketogruppe stehen kann, d. h. sie befindet sich im Bereich positiver Abschirmung. Das Signal erscheint bei höherer Feldstärke, d. h. höherem τ -Wert. Da die Methyl- und die Methylenmercaptogruppe immer entgegengesetzt angeordnet sind, ergibt sich aus dem Gesagten folgende Regel: Das Isomer, dessen

NMR-Signale die höheren τ -Werte haben, besitzt cis-Konfiguration der Carbomethoxymethylmercaptogruppe in Bezug auf die Ketogruppe.

Beim Vergleich der Spektren gilt das für die Verbindung XXXIV. Indirekt ist es natürlich auch ein Beweis für die Struktur der dazugehörigen Carbonsäuren, deren NMR-Spektren wegen der ungenügenden Löslichkeit nicht gemessen werden können.

Es muß jedoch einschränkend bemerkt werden, daß die Zuordnung der Struktur der Carbonsäuren im Widerspruch zu den physikalischen Eigenschaften der Verbindungen steht: Es gilt als Regel⁴⁵⁾, daß eine intramolekulare Wasserstoffbrücke den Schmelzpunkt erniedrigt und die Löslichkeit erhöht. Bei den betrachteten Verbindungen ist jedoch das Gegenteil der Fall. Da sich aber auch die Ester in Schmelzpunkt und Löslichkeit im gleichen Sinne unterscheiden, ist anzunehmen, daß hier noch andere Einflüsse eine Rolle spielen. Es ist z.B. möglich, daß das cis-Isomer in einem Gitter mit einer größeren Gitterenergie kristallisieren kann.

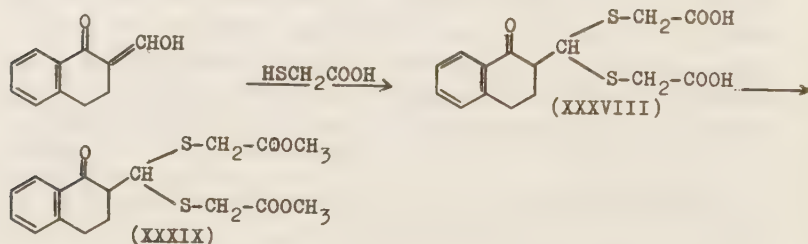
Die auf S. 28 beschriebene entgegengesetzte Stabilität von Carbonsäure und Ester erklärt sich aus folgendem: Wie sich beim Ringschluß zeigt, ist eine cis-trans-Isomerisierung aufgrund der herabgesetzten Bindungsordnung der Doppelbindung leicht möglich. Bei der Carbonsäure wird die cis-Stellung durch die Wasserstoffbrücke fixiert und damit begünstigt. Bei dem Ester ist das nicht der Fall und damit wirkt sich ein sterischer Effekt aus, der die voluminöse Carboxymethylmercaptogruppe in trans-Stellung zur Ketogruppe begünstigt. Deshalb findet man bei der Veresterung der cis-Carbonsäure immer ein Estergemisch, während man aus der trans-Säure den reinen trans-Ester erhält.

5. Hydroxymethylen- α -tetralon. (Formyl- α -tetralon)

Bei den bisher behandelten Derivaten des α -Tetralons ist es nicht ohne weiteres vorherzusehen, mit welcher Ketogruppe die Thioglycolsäure reagiert. Darüber bringt erst die Untersuchung der Reaktionsprodukte Klarheit. Bei der Reaktion von Hydroxymethylen- α -tetralon mit Thioglycolsäure steht es aufgrund

der Versuche von H. Habicht⁵⁾ von vorneherein fest, daß die Aldehydgruppe reagiert. Das Reaktionsprodukt ist dem von Habicht aus Hydroxymethylencyclohexanon erhaltenen völlig analog. Damit sollte man aber auch auf diesem eindeutigen Wege beim Ringschluß zu dem System des 4,5-Dihydronaphtho [1.2-c] thiophens gelangen.

Hydroxymethylen- α -tetralon reagiert mit Thioglycolsäure unter Bildung des Mercaptals XXXVIII, das mit Methanol/ H_2SO_4 zum Dimethylester XXXIX verestert wird.



Der Dimethylester kann nur als Rohprodukt isoliert werden, da er nicht fest ist und sich beim Destillieren zersetzt.

Bei der Umsetzung von Hydroxymethylen- α -tetralon mit Thioglycolsäuremethylester erhält man den ungesättigten Thioäther, der sich bei $200-205^\circ/0,15$ mm unter nur leichter Zersetzung destillieren läßt. Wie im oben besprochenen Falle ist auch hier cis-trans-Isomerie möglich und wird auch beobachtet. Aus dem Destillat erhält man mit Methanol eine farblose, feste Substanz, die nach der auf S. 26 gegebenen Definition das trans- β -(Carbomethoxymethylmercapto)-methylen- α -tetralon ist. Aus der gelb gefärbten Mutterlauge kristallisiert bei sehr tiefer Temperatur eine Substanz, die jedoch weit unter 0° wieder flüssig wird. Den ersten Hinweis darauf, daß es sich hierbei um das cis-Isomere, bzw. eine Mischung von cis- und trans- Isomeren und nicht um Zersetzungsprodukte handelt, gab die Beobachtung, daß man bei der Destillation der Mutterlauge aus dem Destillat wieder die feste Substanz isolieren kann u.s.f. Abbildung 14 A zeigt eine solche Destillationsreihe, die angenähert charakteristisch ist. Abbildung 14 B gibt die Verhältnisse bei der Destillation des reinen trans-

Isomeren wieder. Die unterschiedlichen Mengenverhältnisse von flüssigen und festen Anteilen sind wohl dadurch bedingt, daß die thermische Isomerisierung wesentlich von der Destillationsdauer und der Sumpftemperatur, die von der Größe der Apparatur abhängig sind, beeinflußt wird.

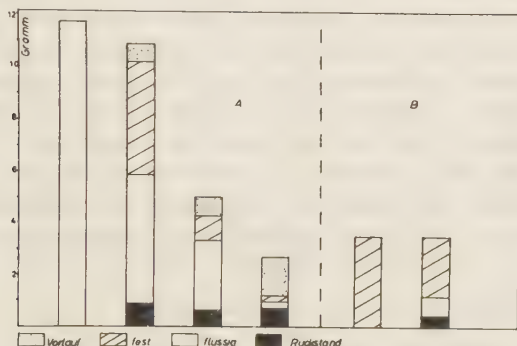
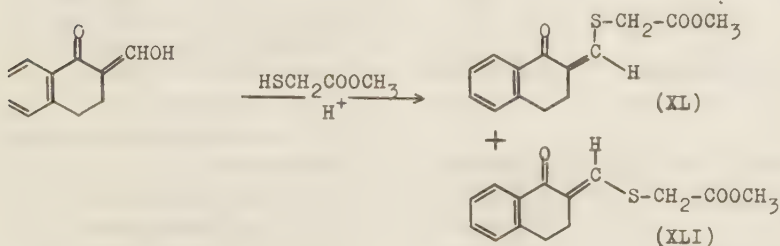


Abb.14: Destillation von cis- und trans-β-[(Carbomethoxymethylmercapto)-methyl]-α-tetralon. (XL und XLI).



Die reine cis-Verbindung kann nicht erhalten werden, da eine chromatographische Trennung an der Zersetzung der Substanz am Adsorbens scheitert. Der Versuch, in Analogie zu der Methode von D. S. Tarbell und M. A. McCall³⁹⁾ durch Reaktion mit Chloramin T zu einem festen Sulfilimin zu kommen, das dann getrennt werden könnte, gelingt nicht, es tritt offenbar Zersetzung ein. Das deckt sich mit der Beobachtung, das auch Phenylmercaptoessigsäure bestenfalls ein intermediäres Sulfilimin bildet, das dann zerfällt⁴⁶⁾.

Die Zuordnung der Isomere gelingt auch hier nach der oben angegebenen Methode mit Hilfe der NMR-Spektren. Abbildung 15 zeigt das NMR-Spektrum der reinen trans-Verbindung XLI, Abbildung 16 das der Mischung von cis- (XL) und trans-Verbindung, wie sie im Destillat vorliegt. Um sicher zu sein, daß die der cis-Verbindung zugeordneten Signale nicht doch etwa von Zersetzungsprodukten stammen, wurde die trans-Verbindung aus dem Gemisch durch Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff, das sich dafür jedoch bei weitem nicht so gut eignet wie Methanol, so weit wie möglich entfernt und das NMR-Spektrum der Mutterlauge aufgenommen (Abb. 17). Das Spektrum zeigt eine relative Zunahme der der cis-Verbindung zugeordneten Signale bei sonst gleichem Spektrum. Das Signal bei $\tau = 6,25$ ppm ist allerdings eine geringe Verunreinigung durch Thioglycolsäuremethylester, wie dessen Zugabe zu der Lösung erweist.

Zuordnung der NMR-Signale zu den Abbildungen 15 - 17 ⁺)

Chem. shift τ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
2,05 (Zentrum)	Multipllett	aromat. o-Carbonyl-Proton
2,37	(Singulett)	cis-Vinyl-Proton. Die besonders in Abb. 15 sichtbare geringe Aufspaltung deutet auf eine Allyl-Kopplung hin
2,75 (Zentrum)	Multipllett	aromatische Protonen
2,85	Singulett	trans-Vinyl-Proton
6,25		Thioglycolsäuremethylester
6,38	Singulett	Methylester
6,42	Singulett	trans-Mercaptomethylen
6,75	Singulett	cis-Mercaptomethylen
7,29 (Zentrum)	Multipllett	A ₂ B ₂ -System des hydrierten Ringes

⁺) Das Spektrum Abb. 15 (Varian) und die Spektren 16 und 17 (Jeol) weichen um 0,1 ppm voneinander ab. Die Tabelle ist den Jeol-Spektren entnommen.

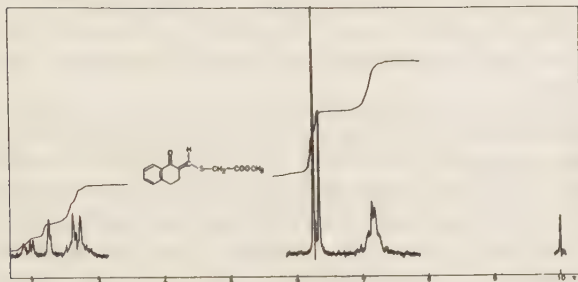


Abb. 15: 60 MHz NMR-Spektrum des trans-β-[(Carbomethoxymethylmercapto)-methylene]-α-tetralon. (XLI). Lösung in CDCl_3 , TMS als innerer Standard. (Varian).

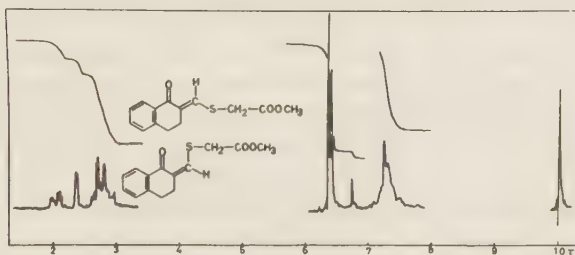


Abb. 16: 60 MHz NMR-Spektrum von cis- und trans-β-[(Carbomethoxymethylmercapto)-methylene]-α-tetralon. (XL u. XLI). Destillat. Lösung in CCl_4 , TMS als innerer Standard. (Jeol).

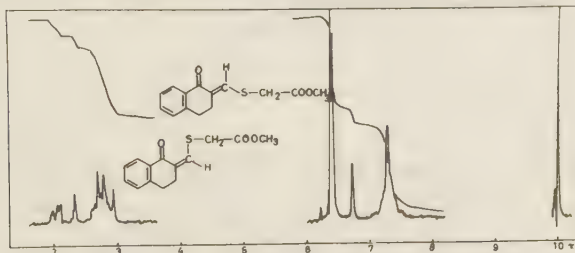


Abb. 17: 60 MHz NMR-Spektrum von cis- und trans-β-[(Carbomethoxymethylmercapto)-methylene]-α-tetralon. (XL u. XLI). Mutterlauge. Lösung in CCl_4 , TMS als innerer Standard. (Jeol).

Aus den integrierten NMR-Spektren ergibt sich, je nach dem welches Protonenpaar zur Berechnung herangezogen wird, für das Destillat ein Isomerenverhältnis von cis:trans = 3:7 bis 2:8 und für die Mutterlange von ca. 4:6. Das stimmt mit der beobachteten größeren Stabilität des trans-Esters XXXVI überein (S. 28).

Um zu untersuchen, welches Isomer primär entstanden ist, wurde ein Ansatz nach der Umsetzung mit 2n Kaliumcarbonatlösung durchgeschüttelt, um nicht umgesetzten Thioglycolsäureester und Hydroxymethylenverbindung zu entfernen. Das NMR-Spektrum dieses naturgemäß nicht sehr reinen Produktes deutet darauf hin, daß schon primär beide Isomeren in einem Verhältnis entstehen, wie es nach der Destillation vorliegt. Die Stabilitätsunterschiede von cis- und trans- Isomeren sind offenbar hier nicht so groß wie bei dem Paar XXXV/XXXVI. Diese Stabilitätsunterschiede drücken sich auch in den IR-Spektren aus (Abbildung 18 und 19).

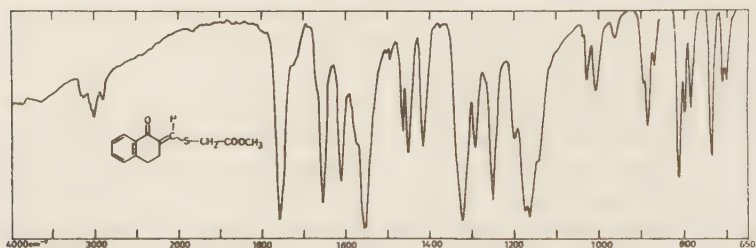


Abb. 18: IR-Spektrum von trans-B-[(Carbomethoxymethylmercapto)-metylen]- α -tetralon. (XLI).

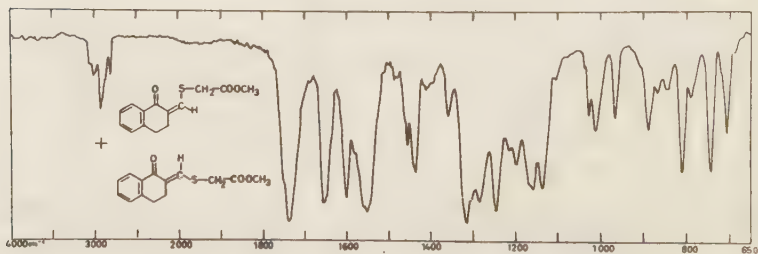


Abb. 19: IR-Spektrum von cis- und trans-B-[(Carbomethoxymethylmercapto)-metylen]- α -tetralon. (XL und XLI).

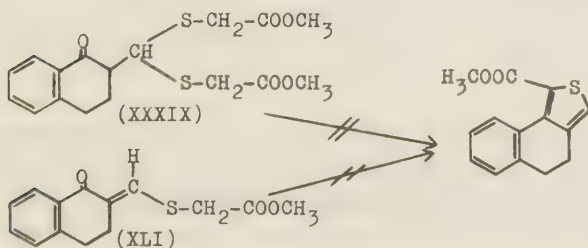
Zuordnung der wichtigsten Banden:

	COOCH ₃	C=O	C=C
XLI	1748	1644	1546
XL ⁺)	1742	1657	1560

⁺) Da die Werte für XL den breiten Banden der Mischung entnommen sind, ist die Genauigkeit nicht allzu groß.

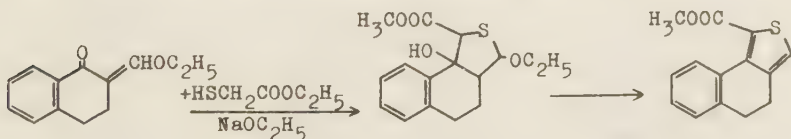
Die Bandenlage der C=C-Doppelbindung unterscheidet sich hier nur um 14 cm^{-1} , während die Differenz bei dem Isomerenpaar XXXV/XXXVI (S. 32) 47 cm^{-1} beträgt, wobei die Bande der cis-Verbindung mit 1515 cm^{-1} sehr niedrig liegt. Da die IR-Absorption eine Funktion der Bindungsfestigkeit (Kraftkonstanten) und der Massen der beteiligten Atome ist, wird verständlich, daß die Verbindung XXXV soviel leichter umlagert, da sich bei cis-trans-Isomeren die beteiligten Massen nicht verändern. Dabei ist die veränderte Geometrie außer acht gelassen worden, was nur in grober Näherung vertretbar zu sein scheint. Das Isomerenpaar XL/XLI weist nämlich nicht nur eine kleinere Differenz der Verschiebung der Doppelbindung auf, sondern der Gang ist auch den des Paares XXXV/XXXVI entgegengesetzt. Bei einer näheren Diskussion dieser Verhältnisse müßten Verbindungen mit voluminöseren Substituenten dieses Typs herangezogen werden. Das scheiterte jedoch bei den von uns beabsichtigten Derivaten, da keine Umsetzung mit Thioglycolsäure zu erreichen war (S. 27).

Wie auf S. 36 erwähnt, wurde das Hydroxymethylen- α -tetralon mit Thioglycolsäure und -methylester umgesetzt, um aus den erhaltenen Estern durch alkalischen Ringschluß zum 4,5-Dihydronaphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester zu gelangen. Folgende Reaktionen wurden erwartet:



(MZ 244; MG 244,3) und NMR-Spektrum (Thiophen-H bei $\tau = 2,99$ ppm)⁺ gesichert. Die daraufhin unternommenen Versuche, die Reaktion zu reproduzieren, schlugen sämtlich fehl. Entweder wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen oder die Verbindung XLII erhalten. So wurde die Verbindung XLI in derselben Glasflasche im Trockenschrank erwärmt, mit Glaspulver in Toluol gekocht, mit Acetanhydrid und Piperidin auf dem Wasserbad erhitzt und mit Natriumacetat geschmolzen: Neben Zersetzungsprodukten konnte nur Ausgangsmaterial isoliert werden. Mit NaOCH₃ in Methanol bei -20° erfolgte dagegen schon Ringschluß zum α -Pyron-Derivat. Da das Thiophen XLIV schwerer löslich ist, als das Ausgangsprodukt und Impfkristalle zur Verfügung standen, ist es nicht wahrscheinlich, daß die Bildung des Thiophens übersehen worden ist.

Kürzlich haben B.D. Tilak, H.S. Desai und S.S. Gupta⁴⁷⁾ die Synthese der Verbindung berichtet. Sie erhielten aus Äthoxymethylen- α -tetralon und Thioglycolsäureäthylester mit Natriumäthylat unter Michaeladdition und Ringschluß die von ihnen als 8,9-Benzo-2-carbomethoxy-4-äthoxy-1-hydroxybicyclo-(4.3.0)-3-thia-8-nonen bezeichnete Verbindung, die bei der Behandlung mit p-Toluolsulfosäure den 4,5-Dihydronaphtao [1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester liefert:



Die Verfasser beschreiben die Verbindung als gelbes Öl. Die angegebene IR-Bande für das Ester-C=O (1709 cm⁻¹) jedoch stimmt mit der von uns gefundenen (1712 cm⁻¹) überein, ist aber nicht sehr charakteristisch.

⁺) Das Massen- und das NMR-Spektrum verdanken wir Herrn Dr. L. Pohl, Institut für Organische Chemie der TH Braunschweig.

6. Die Struktur des 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (XLII). ⁺)

Das aus dem Mercaptal XXXIX oder dem ungesättigten Thioäther XLI des Hydroxymethylen- α -tetralon gebildete Ringschlußprodukt (S. 42) ist ein gelbgrünes Pulver vom Schmelzpunkt 135 - 140°. Die Analyse läßt auf den Verlust eines Moleküls Methanol schließen, man kann also an eine Art Dieckmannschen Ringschluß denken, während die bisher besprochenen Ringschlußreaktionen unter Verlust eines Moleküls Wasser verliefen. Die Verbindung zeigt eine intensiv grüne FeCl_3 -Reaktion, die alsbald verschwindet, worauf eine hellgelb gefärbte, schwerlösliche Substanz ausfällt, die bei 216 - 218° schmilzt. Das Molekulargewicht der Verbindung ist wegen der Schwerlöslichkeit nicht genau zu bestimmen, deutet aber auf eine Verdoppelung hin. Mit Diazomethan erhält man einen Methyläther (XLVI), mit Isopropenylacetat die Acetylverbindung (XLVII).

Den ersten konkreten Hinweis auf die Struktur der Verbindung lieferte das NMR-Spektrum der Acetylverbindung XLVII (Abb. 20).

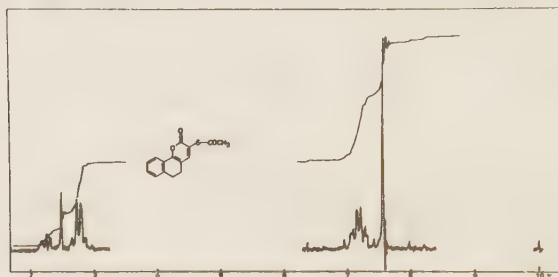


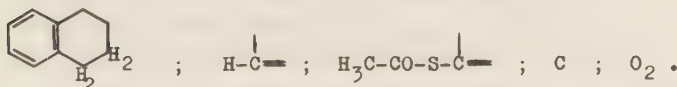
Abb. 20: 60 MHz NMR-Spektrum des S-Acetyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (XLVII). Lösung in CDCl_3 , TMS als innerer Standard. (Varian).

⁺) Das Reaktionsschema für die hier besprochenen Umsetzungen befindet sich auf S. 51).

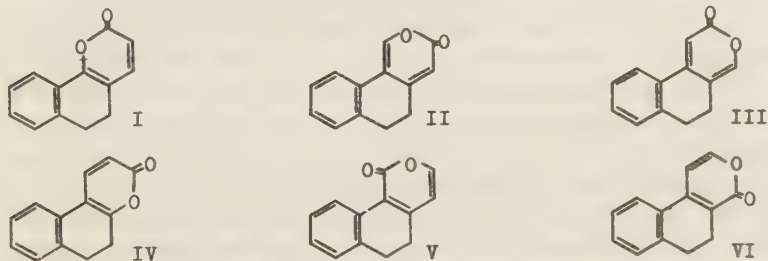
Zuordnung der NMR-Signale:

Chem. shift τ [ppm]	Multiplizität	P.Z.	Zuordnung
2,23 (Zentrum)	Multiplett	1	aromat. Proton
2,48	Singulett	1	Vinyl-Proton
2,75 (Zentrum)	Multiplett	3	aromat. Protonen
7,18 (Zentrum)	Multiplett	4	A ₂ B ₂ -System des hydrierten Ringes
7,58	Singulett	3	S-Acetyl

Wenn man die dem NMR-Spektrum entnehmbaren Strukturelemente mit der aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung aufgestellten Summenformel vergleicht, kann man mit den Protonen bis auf eines auch alle C-Atome zuordnen, wenn man annimmt, daß das Naphthalingerüst nicht verändert worden ist. Es bleiben nur ein C- und zwei O-Atome übrig:



Die Gruppen lassen sich sinnvoll zu einem an das Tetralin-Gerüst in 1,2-Stellung ankondensierten α -Pyronring kombinieren:



Von den angegebenen sechs prinzipiellen Möglichkeiten scheiden jedoch die Formeln II, IV und V von vornherein aus, da zu ihrer Bildung jeweils eine C-C-Bindung gelöst werden müßte, was zunächst, da unwahrscheinlich, nicht angenommen wurde.

Die beim Ringschluß gebildete Verbindung sollte demnach ein Mercapto-Pyron sein. Das IR-Spektrum (Abb. 21) ist damit im Einklang.

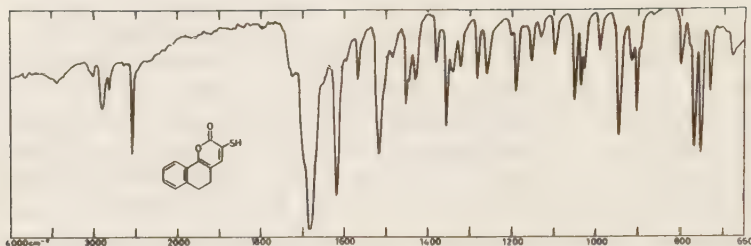


Abb. 21: IR-Spektrum des 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b] pyron-(2). (XLII).

2570 cm^{-1} : -SH

1728, 1687 cm^{-1} : Charakteristische Aufspaltung der C=O-Bande eines α -Pyrons im polaren Lösungsmittel, die Bande höherer Frequenz hat die geringere Intensität (Lit.⁴⁸). Beide Banden sind durch die Schwefelsubstitution langwellig verschoben.

1622, 1572,

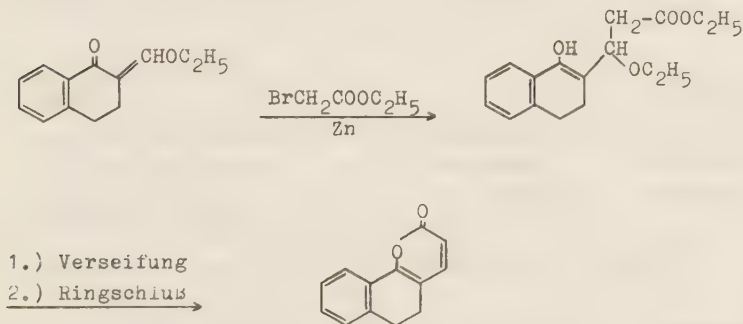
1520 cm^{-1} : C=C (Lit.³⁵) 1650 - 1620 u. 1570 - 1540 cm^{-1}).

Die FeCl_3 -Reaktion ist also eine Enthiol-Reaktion und das dabei gebildete Oxidationsprodukt ist das Disulfid (XLV), aus dem man durch reduzierende Acetylierung wieder die S-Acetylverbindung XLVII erhalten kann. Der Grundkörper der Verbindung wird durch Entschwefelung mit Raney-Nickel erhalten. Bei der Entschwefelung mit frisch vorbereitetem Raney-Nickel tritt offenbar Hydrierung ein, so daß man ein nach G. Rosenkranz, St. Kaufmann und J. Romo⁴⁹) durch einstündiges Kochen in Aceton inaktiviertes Präparat benutzen muß. Als Nebenreaktion findet jetzt jedoch Dehydrierung statt. Das Entschwefelungsprodukt XLVIII zeigt nämlich ein IR-Spektrum, das nur näherungsweise mit dem der durch Reformatzky-Synthese (s. u.) erhaltenen Verbindung übereinstimmt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte dann auch neben dem gelb gefärbten Hauptprodukt eine farblose Verbindung mit etwas größerem R_F -Wert. Beide Substanzen können nur durch eine präparative Schichtchromatographie getrennt werden. Die farblose Substanz, von der 12 mg rein isoliert werden konnten, erwies sich als Dehydrierungsprodukt, wie anhand einer

massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung und des NMR-Spektrums festgestellt wurde. Das IR-Spektrum ist mit dem des 2H-Naphtho [1.2-b]pyron-(2)⁵⁰⁾ (XLIX) identisch. Die Verbindung kann auch durch Schwefeldehydrierung der 5,6-Dihydroverbindung XLVIII erhalten werden.

Synthese des 5,6-Dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2):

Bevor die oben beschriebene Identität des Dehydrierungsproduktes mit dem 2H-Naphtho [1.2-b]pyron-(2) bekannt war, sollte durch Synthese zwischen den Strukturen I und III (S. 45) unterschieden werden. Das 5,6-Dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) sollte am leichtesten zugänglich sein. Es war nachstehende Reaktionsfolge beabsichtigt:



Nach der Aufarbeitung des Ansatzes der Reformatzky-Synthese mit wässriger Ammonchloridlösung nach H. Christol und F. Plenat⁵¹⁾ wird bei der Destillation nach dem Ausgangsprodukt und einer flüssigen Fraktion eine fest werdende Substanz isoliert, deren Analyse dem Pyron entspricht. Auch hier zeigt das Dünnschichtchromatogramm die Anwesenheit einer geringen Menge der bei dem Entschwefelungsprodukt beobachteten dehydrierten Verbindung. Die Abtrennung mittels der präparativen Schichtchromatographie bewirkt jedoch keine Änderung von IR-Spektrum und Schmelzpunkt.

Das NMR-Spektrum (Abb. 22) der Verbindung ist mit der Struktur in Übereinstimmung. Für die Olefin-Protonen des Pyrons zeigt es ein AB-System ($J_{AB} = 9 \text{ Hz}$), das von zwei benachbarten Protonen stammen muß. Das IR-Spektrum zeigt Identität mit dem

des Entschwefelungsproduktes XLVIII, wodurch ein zusätzlicher Beweis für die Pyronstruktur I erbracht ist.

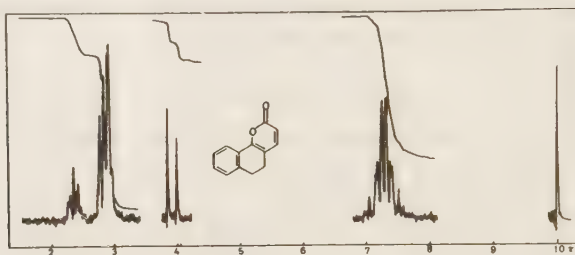


Abb. 22: 60 MHz NMR-Spektrum des 5,6-Dihydro-2H-naphtho [1.2-b] pyron-(2)- (XLVIII). Lösung in CDCl_3 , TMS als innerer Standart. (Jeol).

Zuordnung der NMR-Signale:

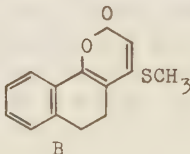
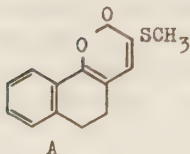
Chem. shift τ [ppm]	Multiplizität	P.Z.	Zuordnung
2,37 (Zentrum)	Multiplett	1	aromat. Proton
2,87 (Zentrum)	Multiplett	4	3 aromat. Protonen + 1 olefin. Proton des AB-Systems
2,75; 2,90; 3,83; 3,97	AB-Quartett	(2)1	olefin. Protonen des AB-Systems des Pyronringes
7,28 (Zentrum)	Multiplett	4	A_2B_2 -System des hydrierten Ringes

Die Reformatzky-Synthese verläuft also über eine 1,4-Addition des metallorganischen Reagenz' an die α, β -ungesättigte Carbonylverbindung. Derartige 1,4-Additionen sind schon von E.P. Kohler, G.L. Heritage und A.L. MacLeod⁵²⁾ beobachtet worden. Die gleichen Verfasser berichten auch über die Bildung eines Lactons, das entsteht, selbst wenn der Reaktionsansatz ohne Zugabe von Säure völlig wasserfrei aufgearbeitet wird. Das Lacton wird also durch

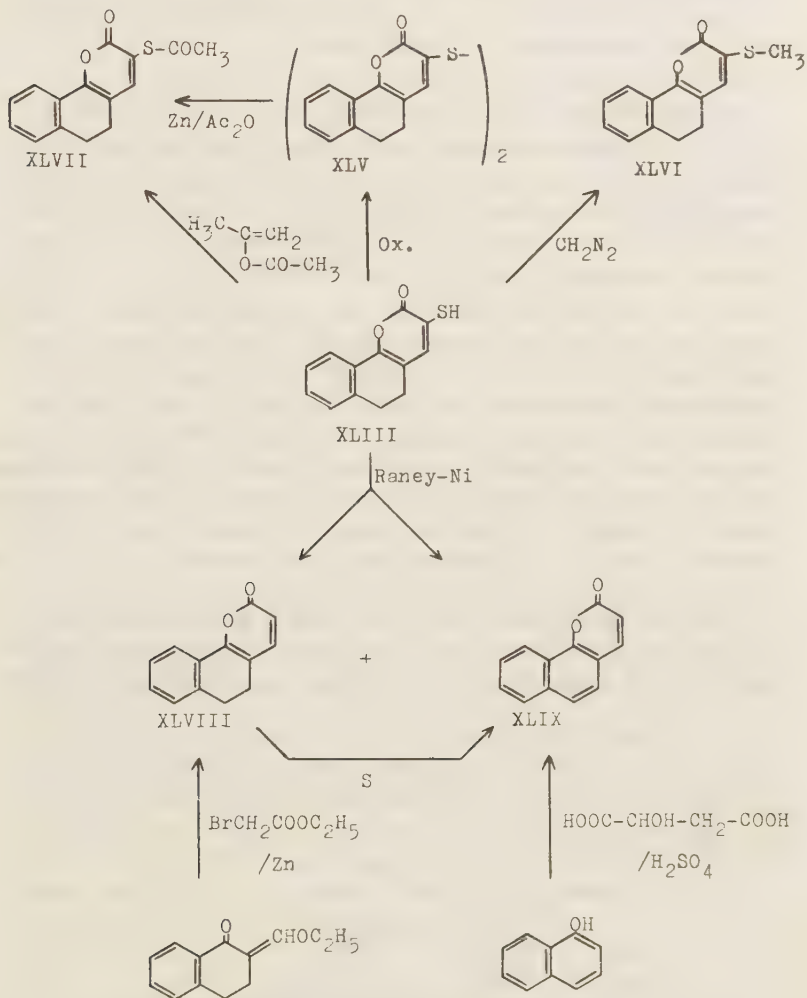
Die Stellung der Mercaptogruppe:

Nachdem gesichert ist, daß das Ringschlußprodukt XLII das Ringsystem des 5,6-Dihydro-2H-naphtho[1.2-b]pyron-(2) besitzt, bleibt zu prüfen, an welcher Stelle des Pyronringes die SH-Gruppe sitzt. Das ist mit Hilfe der NMR-Spektren möglich. Bei der S-Methyl-Verbindung XLVI (siehe Reaktionsschema S. 51) gibt das olefinische Proton ein NMR-Signal bei $\tau = 3,17$ ppm. Die entschwefelte Verbindung XLVIII zeigt die vier Signale des AB-Systems bei $\tau = 2,75; 2,90; 3,83$ und $3,97$ ppm (Abb. 22). Die Zugehörigkeit der Signale des AB-Systems wurde durch Spin-Entkopplung an dem AB-System der dehydrierten Verbindung XLIX, die ein analoges System besitzt, gesichert. Durch Mittelwertbildung erhält man für die beiden ungestörten Signale der Vinylprotonen des Pyronringes die Werte $\tau = 2,83$ und $3,89$ ppm. Für das Cumarin werden für die entsprechenden Protonen die Werte $\tau = 2,28$ und $3,58$ ppm angegeben⁵⁶⁾, wobei der niedere τ -Wert dem Proton in β -Stellung zur Carbonylgruppe entspricht. Daraus läßt sich in grober Näherung schon schließen, wenn man den Einfluß der Methylmercaptogruppe (siehe S. 30) außer acht läßt, daß das Signal für das Vinylproton der S-Methylverbindung XLVI bei $\tau = 3,17$ ppm dem Proton in β -Stellung zur Carbonylgruppe angehört, die S-Methylgruppe also in α -Stellung steht.

Nach den von C. Pascual, J. Meier und W. Simon⁵⁷⁾ angegebenen Regeln zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von Protonen an einer Doppelbindung läßt sich die chemische Verschiebung für das Vinylproton der α - und β -S-Methylverbindung berechnen. Für die Formel A erhält man den Wert $\tau = 3,37$ ppm, für die Formel B den Wert $\tau = 4,13$ ppm. Der Vergleich mit dem bei der S-Methylverbindung gemessenen Wert von $\tau = 3,17$ ppm entscheidet zugunsten der Formel A.



Nachstehend sind die Reaktionen des 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho[1.2-b]pyron-(2) zusammengestellt:



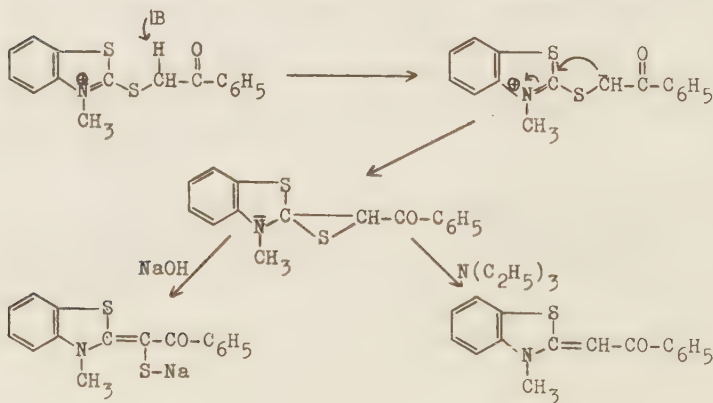
Der Bildungsmechanismus des 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2):

Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung des Mercaptopyrone XLII führt, umfaßt zwei Teilreaktionen:

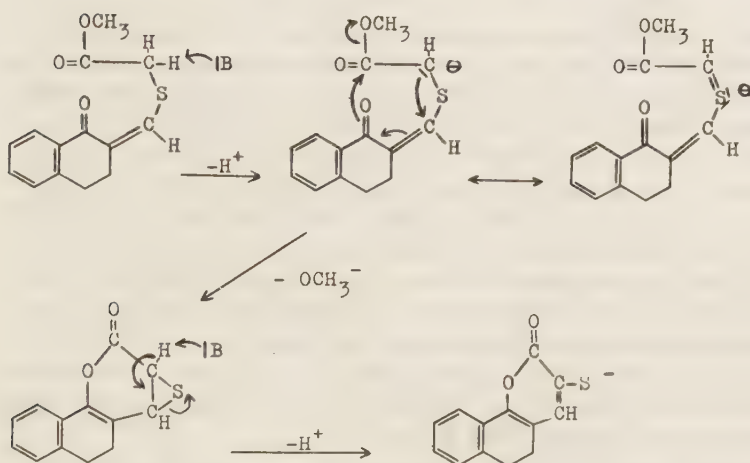
1. Die basenkatalysierte Bildung des Lactonringes.
2. Die Verdrängung des Schwefels aus der C-S-C-Bindung.

Zu 1.: Die basenkatalysierte Lactonringbildung dürfte in ähnlicher Weise wie bei der Reformatzkysynthese des 5,6-Dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (S. 49) zustande kommen: Die polare Grenzform der Ketogruppe greift die cis-ständige Estergruppe nucleophil an und verdrängt den Alkoholrest.

Zu 2.: Die Verdrängung des Schwefels ist eine Reaktion, die insbesondere bei der Ringverengung der Thiepine und Thiazepine beobachtet wird⁵⁸⁾. Für die Reaktion wird ein Episulfid als Zwischenstufe angenommen und sie pflegt mit der völligen Verdrängung des Schwefels zu enden. In letzter Zeit ist im hiesigen Institut von H. Hofmann und H. Westernacher⁵⁹⁾ eine Ringverengungsreaktion beobachtet worden, bei der der Schwefel als S-Acetylgruppe im Molekül erhalten geblieben ist. Eine basenkatalysierte Reaktion, bei der der Schwefel über die postulierte Stufe eines Episulfids verdrängt wird, berichtet E. B. Knott⁶⁰⁾. Das daraus mit NaOH gebildete Natriumsalz des Thiols bildet mit einem Oxidationsmittel das Disulfid, während mit einer schwächeren Base Schwefel abgespalten wird und das ungesättigte Keton entsteht:



Für die Bildung des Mercaptopyrons XLII ist demnach folgender Mechanismus möglich, wobei angenommen wird, daß in jedem Falle der ungesättigte Thioäther in cis-Stellung reagiert:



Die Frage, ob Lactonringbildung und Episulfidbildung tatsächlich synchron laufen, mag dahingestellt bleiben. Wesentlich scheint zu sein, daß die Reaktion sich durch den zweimaligen Basenangriff auf die aktivierten Methylenprotonen recht gut erklären läßt. Der Ablauf der Reaktion scheint an die besonderen Verhältnisse beim Hydroxymethylen- α -tetralon-Derivat gebunden zu sein, denn H. Habicht⁵⁾ berichtet bei den entsprechenden Derivaten des Hydroxymethylencyclonhexanon als auch des Hydroxymethylen—propiophenons, die in erster Linie als Testsubstanzen in Frage kämen, über gute Ausbeuten an Thio-phen beim alkalischen Ringschluß.

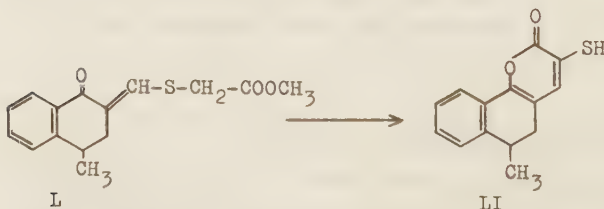
7. 4-Methyl-2-hydroxymethylentetralon-(1).

Ehe über die Struktur des 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) Klarheit bestand, wurde eine zeitlang angenommen, daß die oxidative Dimerisierung möglicherweise über

die 4-Stellung erfolgt, wie H.-W. Wanzlik⁶¹⁾ sie für die dimerisierende Dehydrierung des β -Tetralons und des 2,3-Dihydroxynaphthalins annimmt. Es sollte deshalb untersucht werden, wie sich eine in 4-Stellung methylsubstituierte Verbindung verhält.

Bei der Umsetzung von 4-Methyl-2-hydroxymethylentetralon-(1) mit Thioglycolsäuremethylester erhält man den ungesättigten Thioäther (L), der als cis-trans-Isomerengemisch vorliegt. Das Gemisch kann hier nicht getrennt werden, da offenbar beide Isomeren flüssig sind. Aus dem NMR-Spektrum läßt sich auf dieselbe Weise, wie auf S. 40 geschildert, das Verhältnis von cis- und trans-Isomeren bestimmen. Das Verhältnis liegt mit 30 - 40 % cis- und 70 - 60 % trans-Isomeren etwas mehr auf der cis-Seite als bei den in 4-Stellung unsubstituierten Verbindungen XL und XLI. Das ist aufgrund der sterischen Wechselwirkung des Thioglycolsäurerestes mit der Methylgruppe auch zu erwarten. Der alkalische Ringschluß führt auch hier zum 6-Methyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (LI), das ein schlecht kristallisierendes gelbbraunes Pulver ist und deshalb am besten als Disulfid (LII) isoliert wird.

Die Entschwefelung mit inaktiviertem Raney-Nickel liefert auch hier neben dem 6-Methyl-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (LIII) etwas dehydriertes Produkt als Verunreinigung, die durch präparative Schichtchromatographie abgetrennt werden muß. Bei der Schwefeldehydrierung zum 6-Methyl-naphtho [1.2-b]pyron-(2) (LIV) kann man die Verbindung nicht so hoch erhitzen, wie die unsubstituierte Verbindung, da die Methylgruppe offenbar die Bildung von Zersetzungsprodukten erleichtert. Dieselbe Beobachtung wird auch bei der Dehydrierung von 4,5-Dihydronaphtho [1.2-c]thiophenen (S. 57) gemacht.



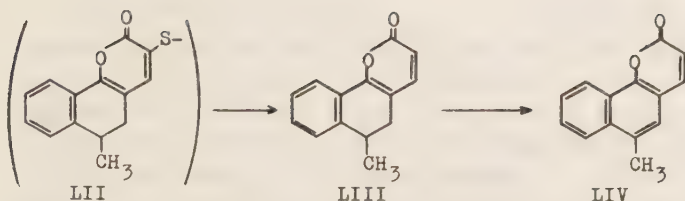
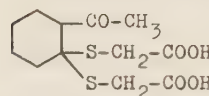
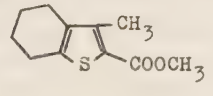
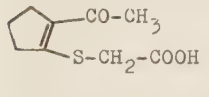
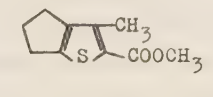
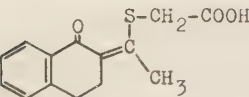
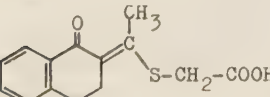
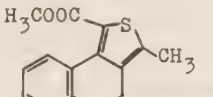
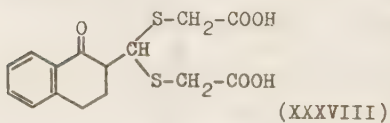


Tabelle 3. Übersicht über die wichtigsten in Kap. II dargestellten Mercaptole und ungesättigten Thioäther und die daraus gewonnenen Ringschlußprodukte.

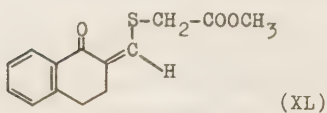
 (XXII) F. 110-111° 52,5 % Ausbeute	 (XXIV) F. 43,5-45° (Lit.³¹⁾ 42-46° 31,2 % Ausbeute
 (XXX) F. 184-189° 85,5 % Ausbeute	 (XXXI) F. ca. 30° (Lit.³¹⁾ 28° 21,2 % Ausbeute
 (XXXII) F. 140-144°  (XXXIII) F. 119-121° 17 % Ausbeute (gesamt)	 (XXXVII) F. 100,5-101° aus XXXII 87,5 % Ausbeute aus XXXIII 85,8 % Ausbeute

Fortsetzung Tabelle 3

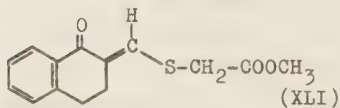


F. 117-122°

94,9 % Ausbeute

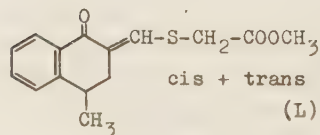


Kp. 0,15-2 200-205°



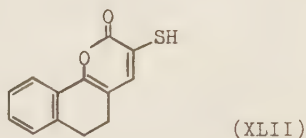
F. 56-57°

71,1 % Ausbeute (gesamt)



Kp. 0,1 190-195°

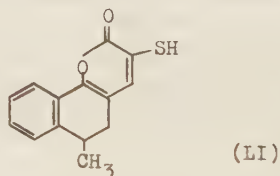
59,8 % Ausbeute



F. 135-140°

aus XXXVIII 84 % Ausbeute

aus XLI 29 % Ausbeute



F. 125-130°

34,5 % Ausbeute

III. Naphtho[1.2-c]thiophene.

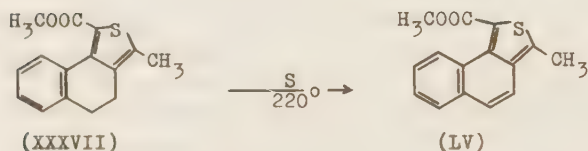
Unter der großen Zahl der kondensierten Thiophene nehmen die Vertreter des Isothionaphthens und seiner Homologen nur einen geringen Raum ein⁶²⁾. In neuerer Zeit sind auch nur wenig neue Vertreter dieses Systems bekannt geworden, wenn man von partiell hydrierten Verbindungen absieht. O. Dann und H. Distler⁶³⁾ erhielten die 1,3-Dimethyl-naphtho[1.2-c]thiophen-4-carbonsäure und das 1,3-Dimethyl-naphtho[1.2-c]thiophen, R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter und K. Gewald⁶⁴⁾ stellten das Isothionaphthen her. B.D. Tilak, H.S. Desai und S.S. Gupte⁴⁷⁾ erhielten ebenfalls das Isothionaphthen nebst der 1-Carbonsäure und dem 1-Carbonsäuremethylester und den Naphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester, jedoch offenbar nicht in reiner Form. Schließlich berichteten M.P. Cava und N.M. Pollack⁶⁵⁾ über die Darstellung des Isothionaphthens und des Naphtho[1.2-c]thiophens durch Dehydratisierung der Sulfoxide der entsprechenden 1,3-Dihydroverbindungen.

In den Kapiteln I und II wird über drei 4,5-Dihydronaphtho[1.2-c]thiophene berichtet (XVIII, XVII, XLIV). 4,5-Dihydronaphtho[1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (XVIII) und 3-Methyl-4,5-dihydronaphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester (XXVII) entstehen in ausreichender Menge, um sie dehydrieren zu können.

1. 3-Methyl-naphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester. (LV)

Für die Dehydrierung der Dihydroverbindungen XVIII und XXVII hat sich von allen untersuchten Methoden - Dehydrierung mit Brom, Chloranil und Schwefel - die Schwefeldehydrierung als am erfolgreichsten erwiesen. Die Selendehydrierung wurde nicht versucht, da sie höhere Temperaturen erfordert. Bei der Dehydrierung des 3-Methyl-4,5-dihydronaphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylesters (XXVII) macht sich der gleiche Einfluss der Methylgruppe bemerkbar, wie er bei der Dehydrierung der entsprechenden Pyrone (S. 54) beobachtet worden ist: die Methylgruppe gibt offenbar zur Bildung von Neben- und Zersetzungsprodukten Anlaß. Wie die Verfolgung der Reaktion mit der Dünnschichtchromatographie zeigt, kann man die Reaktionstem-

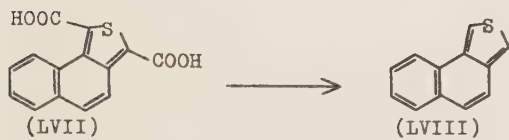
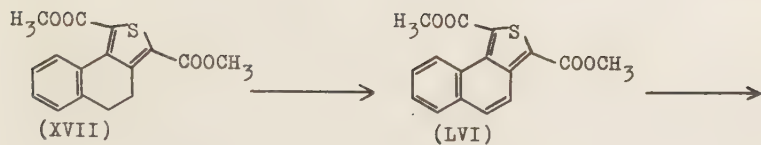
peratur nicht über 220° steigern. Daher muß man trotz sehr langer Reaktionszeit (9 Stunden) einen unvollständigen Umsatz in Kauf nehmen und aus dem Reaktionsprodukt durch präparative Schichtchromatographie das anders nicht zu entfernende Ausgangsmaterial und den nicht umgesetzten Schwefel entfernen. Bei der Steigerung der Reaktionstemperatur über 220° hinaus nimmt die Bildung von Nebenprodukten rapide zu, ohne daß die Umsetzung dadurch vollständiger wird. Der 3-Methylnaphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester (LV) läßt sich deshalb nur in geringer Menge rein herstellen.



2. Naphtho[1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonsäuredimethylester und Naphtho[1.2-c]thiophen.

Bei der Dehydrierung des 4,5-Dihydro-naphtho[1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonsäuredimethylesters (XVIII) kann man ohne größere Zersetzung wesentlich höhere Temperaturen anwenden. Die Reaktion ist nach 2 1/2 Stunden beendet und das Reaktionsprodukt kann durch Sublimation und Umkristallisation gereinigt werden. Naphtho[1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (LVI) bildet ein gelbes Pulver, das durch Kochen mit methanolischer KOH leicht zur Säure (LVII) verseift werden kann. Die Dicarbonsäure decarboxyliert beim Erhitzen mit Kupferpulver zu dem inzwischen von M.P. Cava und N.M. Pollack⁶⁵⁾ beschriebenen Naphtho[1.2-c]thiophen (LVIII). Die Verbindung bildet farblose Blättchen, die stark nach Naphthalin riechen und sich nach zwei Tagen langsam dunkel färben. Mit Pikrinsäure erhält man ein orangefarbenes Pikrat.

Das NMR-Spektrum zeigt nur aromatische Protonen in einem komplizierten Multiplett.



EXPERIMENTELLER TEIL

3-Äthoxymethylen- α -tetralon. (Verbesserte Vorschrift).

Eine Mischung aus 41 g (0,236 Mol) Hydroxymethylen- α -tetralon, 32,6 g (0,236 Mol) Kaliumcarbonat, 59 g (3,78 Mol) Äthyljodid und 120 ml absolutem Aceton wird 24 Stunden gerückflußt, nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Äther versetzt und vom ausgeschiedenen Kaliumcarbonat abfiltriert. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel wird über eine Vigreux-Kolonne bis 109°/0,01 mm Ausgangsmaterial abdestilliert, der Rest geht ohne Kolonne bei 109°/0,01 - 127°/0,02 mm über und wird gegen Ende der Destillation schon im Kühler fest. Das Destillat wird unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis aus Äther umkristallisiert und auf einer mit kaltem Äther vorgekühlten Glasfritte abgesaugt. Farblose Nadeln, F. 26 - 30°. Ausbeute 23,8 g (50 % der Theorie). Die Analysensubstanz schmilzt bei 28 - 31°.

C ₁₃ H ₁₄ O ₂	(202,3)	
4,000 mg Substanz	11,287 mg CO ₂	2,344 mg H ₂ O
Ber.: C	77,21	H 6,98
Gef.:	77,01	6,55

1-(Carbomethoxymethylmercapto)-äthyliden-brenztraubensäure-äthylester. (I)

In einem Kolben werden 58,5 g (0,61 Mol) Thioglycolsäure-methylester mit der Hälfte von 50,5 g (0,28 Mol) Natrium-acetonoxalester vermischt und sodann unter Kühlung mit Eis/Kochsalz trockenes HCl eingeleitet. Nach der Sättigung wird der Rest des Natriumsalzes zugefügt und nochmals HCl eingeleitet. Die gelbrot gewordene Mischung wird zwei Stunden stehen gelassen, dann mit Methylenchlorid verdünnt und das ausgeschiedene Kochsalz abgesaugt. Die Methylenchloridlösung wird getrocknet und dann auf dem Wasserbad im Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel, HCl und überschüssiger Thioglycolsäureester abgezogen. Es bleiben 101,5 g gelbrot gefärbtes

öliges rohes Mercaptol zurück. Die theoretische Menge müßte 68,8 g betragen.

5-Methylthiophen-2,3-dicarbonsäure. (II)

41,2 g (0,11 Mol) des rohen Mercaptols I werden im Laufe einer Stunde in eine 80° heiße Lösung von 68 g NaOH in 150 ml Wasser eingetropft. Die Lösung färbt sich dunkelbraun und die Temperatur wird durch die entstehende Reaktionswärme aufrechterhalten. Zum Schluß hat sich im Kolben eine gallertartige Masse gebildet. Nach dem Erkalten wird noch über Nacht stehen gelassen und dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach Kühlung im Eisbad fällt die Säure in Form farbloser Nadeln aus. Ausbeute: 7,9 g (37,5 % d. Th.). Beim Umkristallisieren aus verdünnter HCl hinterbleiben 0,2 g (= 1,2 % d. Th.) der schwerlöslichen Säure IV. Die Dicarbonsäure zeigt nach Sublimation bei 200°/0,1mm und nochmaligem Umkristallisieren aus verdünnter HCl einen Schmelzpunkt von 211 - 212°.
(Lit.²¹⁾ F. 216°).

$C_7H_6O_4S$	(186,2)		
4,912 mg Substanz	8,229 mg CO_2	1,428 mg H_2O	
Ber.: C 45,15	H 3,25		
Gef.: 45,72	3,25		

5-Methylthiophen-2,3-dicarbonsäureanhydrid. (III)

1 g der Säure werden mit 20 ml Acetanhydrid ¼ Stunde lang gekocht, der Überschuß abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. F. 63 - 64°.

$C_7H_4O_3S$	(168,2)		
5,195 mg Substanz	9,534 mg CO_2	1,166 mg H_2O	
Ber.: C 49,98	H 2,40		
Gef.: 50,32	2,51		

5-Methylthiophen-3-carbonsäure. (IV)

Die beim Umkristallisieren von II zurückgebliebene Substanz wird aus Petroläther und einigen Tropfen Essigester umkristal-

lisiert. F. 130 - 131°. (Lit.¹²⁾ F. 131 - 132°).

$C_6H_6O_2S$ (142,2)

5,208 mg Substanz 9,690 mg CO_2 1,990 mg H_2O

Ber.: C 50,68 H 4,25

Gef.: 50,78 4,28

2-Hydroxy-2-carboxymethylmercapto-4-ketovaleriansäure. (V)

2,96 g (20mmol) Acetonoxalsäurehydrat und 1,84 g (20 mmol) Thioglycolsäure werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst. In die Lösung wird bei Raumtemperatur HCl eingeleitet, worauf alsbald eine farblose Substanz ausfällt, die nach einer Stunde abgesaugt wird. Die Ausbeute beträgt 3,6 g (81,9 % d. Th.). Die Verbindung wird aus Methylacetat umkristallisiert; F. 99 - 102°.

$C_7H_{10}O_6S$ (222,2)

4,948 mg Substanz 6,875 mg CO_2 1,980 mg H_2O

4,073 mg Substanz 1,803 mg SO_4

Ber.: C 37,84 H 4,54 S 14,43

Gef.: 37,92 4,48 14,78

2-Hydroxy-2-carbomethoxymethylmercapto-4-ketovaleriansäure-methylester. (VI)

Die vorstehende Säure V wird mit ätherischer Diazomethanlösung verestert, der Äther verdunsten gelassen und die ausgeschiedene farblose Substanz aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert; F. 57 - 62°.

$C_9H_{14}O_6S$ (250,3)

4,266 mg Substanz 6,682 mg CO_2 2,157 mg H_2O

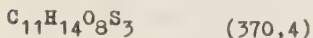
Ber.: C 43,19 H 5,64

Gef.: 42,75 5,65

2-Carboxy-2-[2'-bis-(carboxymethylmercapto)]n-propyl-1,3-oxthiolanon-(5). (VII).

3,75 g (0,025 Mol) Acetonoxalsäurehydrat werden mit 9,4 g

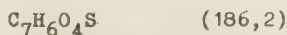
(0,102 Mol) wasserfreier Thioglycolsäure in 25 ml trockenem Chloroform gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach dreitägigem Stehen im Kühlschrank haben sich farblose Kristalle und ein gelbes Öl abgeschieden. Die Kristalle werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 0,7 g (7,5 % d. Th.). F. 145 - 147° (Z.).



4,816 mg Substanz	6,280 mg CO ₂	1,660 mg H ₂ O
4,276 mg Substanz	3,243 mg SO ₄	
Ber.: C 35,67	H 3,80	S 25,97
Gef.: 35,58	3,86	25,32

3-Methylthiophen-2,5-dicarbonensäure. (VII).

2 g des Halbmecaptols V werden in einer Lösung von 5 g NaOH in 10 ml Wasser in der Kalte gelöst und dann 10 Minuten gekocht, wobei sich die Lösung tief orange färbt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml Wasser verdünnt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Es fallen farblose Flocken aus, die abgesaugt werden. Ausbeute 0,4 g (31 % d. Th.). Die Substanz wird aus Wasser umkristallisiert und bei 200°/0,1 mm sublimiert. F. 265 - 270° (Z.), (Lit.²⁴ F. 266°).



4,863 mg Substanz	8,059 mg CO ₂	1,474 mg H ₂ O
Ber.: C 45,15	H 3,25	
Gef.: 45,23	3,39	

2-ω-Phenacyl-2-carboxy-1,3-oxthiolanon-(5). (IX).

5,6 g (0,029 Mol) Acetophenonoxalsäure werden in einer Lösung von 5,4 g (0,058 Mol) wasserfreier Thioglycolsäure in 50 ml trockenem Chloroform suspendiert und unter Kühlen mit Eis/Kochsalz mit trockenem HCl gesättigt. Nach dreitägigem Aufbewahren im Kühlschrank hat sich eine farblose Substanz abgeschieden. Ausbeute: 7,9 g (77,5 % d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform farblose Nadeln; F. 127 - 132° (Z.).

$C_{12}H_{10}O_5S$ (266,3)

4,544 mg Substanz	4,980 mg HO_2	1,550 mg H_2O
3,662 mg Substanz	1,417 mg SO_4	
Ber.: C 54,12	H 3,79	S 12,04.
Gef.: 53,94	3,82	12,92

2- ω -Phenacyl-2-carbomethoxy-1,3-oxthiolanon-(5). (X)

Die Saure IX wird mit ätherischer Diazomethanolösung verestert und die entstandene Substanz aus Benzol umkristallisiert; F. 140 - 144°.

$C_{13}H_{12}O_5S$ (280,3)

4,746 mg Substanz	9,643 mg CO_2	2.000 mg H_2O
Ber.: C 55,70	H 4,31	
Gef.: 55,45	4,75	

3-Phenylthiophen-2,5-dicarbonsäure. (XI)

4,4 g der Verbindung IX werden in eine auf -15° gekühlte Lösung von 17 g NaOH in 30 ml Wasser eingetragen. Dabei tritt teilweise Lösung und Gelbfärbung ein. Dann wird 5 Minuten gekocht, wobei zunächst vollständige Auflösung eintritt, aber nach kurzer Zeit wieder eine gelbe Substanz ausfällt. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Wasser verdünnt, wobei der Niederschlag gelöst wird. Man filtriert von einigen ungelösten schmierigen Flocken ab und fällt mit HCl die Säure. Ausbeute: 2,5 g (57 % d. Th.). Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und Eisessig ergibt ein farbloses Pulver vom F. 291 - 292° (Lit.8) F. 295°), das ab 170° in Rauten umsublimiert.

$C_{12}H_8O_4S$ (248,3)

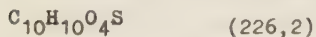
4,421 mg Substanz	9,364 mg CO_2	1,265 mg H_2O
3,413 mg Substanz	1,315 mg SO_4	
Ber.: C 58,04	H 3,25	S 12,91
Gef.: 57,80	3,20	12,87

Einstündiges Kochen von 1 g Säure mit 20 ml Acetanhydrid ergab kein Anhydrid.

3,4-Tetramethylthiophen-2,5-dicarbonsäure. (XII).

10,2 g (0,052 Mol) Cyclohexanonoxalester und 14 g (0,132 Mol) Thioglycolsäuremethylester werden vermischt und unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit trockenem HCl gesättigt, wobei sich die Mischung dunkel orange färbt. Nach zwei Stunden werden auf dem Wasserbad im Wasserstrahlvakuum HCl, entstandenes Wasser und überschüssiger Thioglycolsäureester abgezogen. Es hinterbleiben 20 g dunkel gefärbtes Öl (theoretisch 20,2 g).

Das rohe Mercaptol wird unter Rühren in eine 80° warme Lösung von 12 g NaOH in 60 ml Wasser eingetropft. Die braun gefärbte Lösung wird danach noch eine Stunde gerührt und nach dem Erkalten mit HCl angesäuert. Es fallen 2,3 g einer hellgelben Substanz aus. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man 1,5 g (13 % d. Th.) 3,4-Tetramethylthiophendicarbonsäure-(2,5) und es hinterbleiben 0,6 g schwerlösliche 4,5-Tetramethylthiophencarbonsäure-(3) (XIV), Reinigung und Analyse s.u. Mehrmals aus Eisessig umkristallisiert bildet XII ein feinkristallines Pulver, F. 285 - 289° (Z.).



4,806 mg Substanz 9,377 mg CO₂ 1,950 mg H₂O

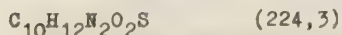
Ber.: C 53,08 H 4,46

Gef.: 53,25 4,54

Einstündiges Kochen von 0,3 g Säure mit 25 ml Acetanhydrid ergab kein Anhydrid.

3,4-Tetramethylthiophen-2,5-dicarbonsäurediamid. (XIII).

Etwa 0,1 g der Säure XII werden mit einigen Tropfen DMF versetzt und dann auf dem Wasserbad längere Zeit mit Thionylchlorid gekocht. Die erkaltete Lösung wird in eiskaltes konzentriertes Ammoniak gegossen, wobei das Säureamid farblos ausfällt. Nach Umkristallisation aus Alkohol, Sublimation bei 200°/0,1 mm und nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol beträgt der Schmelzpunkt 244 - 246°.



3,178 mg Substanz	0,369 ml N ₂	p = 716 mm	t = 28°
4,492 mg Substanz	1,906 mg SO ₄		
Ber.: N 12,49	S 14,28		
Gef.: 12,56	14,16		

4,5-Tetramethylthiophen-3-carbonsäure. (XIV).

Die oben zusammen mit XII erhaltene Säure XIV, die in Methanol unlöslich war, wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. 0,6 g Ausbeute (7,2 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Ameisensäure beträgt der Schmelzpunkt 175 - 177°.

C₉H₁₀O₂S (182,3)

4,350 mg Substanz	9,469 mg CO ₂	2,223 mg H ₂ O
Ber.: C 59,33	H 5,53	
Gef.: 59,41	5,71	

2-Carbäthoxy-2- [1-tetralonyl-(2)]-1,3-oxthiolanon-(5). (XV).

6,3 g (25,6 mMol) α-Tetralonoxalester und 4,7 g (51,2 mMol) wasserfreie Thioglycolsäure werden miteinander vermischt, wobei Lösung eintritt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz wird HCl eingeleitet und einen Tag im Kühlschrank stehen gelassen. Die Masse wird dann beim Reiben fest, wird mit Methanol digeriert und abgesaugt. Ausbeute 7,0 g (85,5 % d. Th.). F. 143 - 146°.

In einem nicht reproduzierbaren Versuch, der auf die gleiche Weise durchgeführt wurde, entstand eine niedrig schmelzende Form vom Schmelzpunkt 105 - 108°, die sich beim Schmelzpunkt in die hochschmelzende Form umwandelt.

C₁₆H₁₆O₅S (320,4)

4,900 mg Substanz	10,750 mg CO ₂	2,120 mg H ₂ O
7,882 mg Substanz	5,760 mg SO ₄	
Ber.: C 59,98	H 5,03	S 10,01
Gef.: 59,87	4,84	10,04

2-Methyl-2-carbomethoxy-1,3-oxthiolanon-(5). (XVI).

Das nach K. Jönsson¹¹⁾ aus Brenztraubensäure und Thioglycolsäure erhaltene 2-Methyl-2-carboxy-1,3-oxthiolanon-(5) wird

mit einer ätherischen Diazomethanlösung verestert. Nach dem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan/Toluol schmilzt die Verbindung bei 30 - 31°.

$C_6H_8O_4S$ (176,2)

4,883 mg Substanz 7,342 mg CO_2 2,039 mg H_2O

Ber.: C 40,89 H 4,58

Gef.: 41,03 4,67

2-Carbomethoxy-2-[1-tetralonyl-(2)]-1,3-oxthiolanon-(5). (XVII).

A) 13,6 g (58,6 mMol) α -Tetralonoxalsäuremethylester und 8 ml (115 mMol) wasserfreie Thioglycolsäure werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und dann unter Eiskühlung trockenes HCl eingeleitet. Nach zwei Stunden werden Methylenchlorid und HCl abgezogen und der Rückstand mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton schmilzt die Substanz bei 167 - 170°. Ausbeute: 8 g, (52,3 % d. Th.).

B) 2,3 g (7,2 mMol) des Äthylesters XV werden in 50 ml Äther suspendiert und eine ätherische Diazomethanlösung aus 4,3 g Diaktion zugegeben. Dann wird solange gerührt (ca. eine Woche), bis die Lösung farblos ist. Nach dem Verdunsten des Äthers wird aus Methanol umkristallisiert, wobei jeweils nur mit Eiswasser gekühlt wird. Neben unverändertem Ausgangsprodukt erhält man so 0,8 g des Methylesters.
F. 170 - 173°.

$C_{15}H_{14}O_5S$ (306,3)

4,380 mg Substanz 9,475 mg CO_2 1,961 mg H_2O

Ber.: C 58,81 H 4,61

Gef.: 58,81 4,99

4,5-Dihydronaphtho [1,2-c]thiophen-1,3-dicarbonsäuredimethylester. (XVIII).

15 g des Oxthiolanoncarbonsäureesters XV werden in 200 ml absolutem Methanol suspendiert. Nach dem Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoff läßt man zwei Tage stehen, gießt die

inzwischen homogene Lösung in Eiswasser, extrahiert mit Methylenchlorid und wäscht neutral. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 14,8 g (98,8 %) eines gelben sirupösen Öles. Zum Ringschluß werden 8,3 g des so gewonnenen Dimethylesters in 25 ml absolutem Methanol gelöst und zu 13,2 ml einer 2 n Natriummethylatlösung gegeben. Unter Rühren wird 15 Minuten lang gekocht und darauf in einer Eis/Kochsalz-Mischung abgekühlt. Aus der dunklen Lösung fallen alsbald fast farblose Kristalle aus, die abgesaugt werden. Ausbeute: 3,5 g (47,5 % d. Th.). Die Substanz wird aus Essigester umkristallisiert; F. 161 - 162,5°.

$C_{16}H_{14}O_4S$ (302,3)

4,074 mg Substanz	9,450 mg CO_2	1,700 mg H_2O
7,219 mg Substanz	5,450 mg SO_4	
Ber.: C 63,57	H 4,67	S 10,61
Gef.: 63,31	4,67	10,37

4,5-Dihydronaphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonensäure. (XIX).

3,2 g des Dimethylesters XVIII werden 1/2 Stunde lang mit methanolischer KOH gekocht. Nach dem Abkühlen fällt man mit kalter verdünnter HCl, saugt ab und wäscht mit schwach saurem Wasser. Ausbeute: 2,9 g (100 % d. Th.). Die Säure wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert und bildet farblose Kristalle, F. 255 - 260° (Z.).

$C_{14}H_{10}O_4S$ (274,3)

4,454 mg Substanz	9,985 mg CO_2	1,590 mg H_2O
7,775 mg Substanz	6,500 mg SO_4	
Ber.: C 61,29	H 3,68	S 11,69
Gef.: 61,20	4,00	11,48

4,5-Dihydronaphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonensäuredichlorid. (XX).

1 g der Säure XIX wird mit Thionylchlorid gekocht und der Überschuß an Thionylchlorid nach ca. 10 Minuten abgedampft. Es hinterbleibt eine gelbe feste Substanz, die aus Petroläther umkristallisiert wird; F. 103 - 106°.

$C_{14}H_8O_2Cl_2S$ (311,2)

4,450 mg Substanz	8,889 mg CO_2	1,151 mg H_2O
7,067 mg Substanz	6,360 mg $AgCl$	
Ber.: C 54,03	H 2,59	Cl 22,79
Gef.: 54,52	2,89	22,24

4,5-Dihydronaphtho[1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonensäurediamid. (XXI).

Beim Eingießen des rohen Saurechlorids XX in eiskalten konzentrierten Ammoniak scheidet sich das Saureamid in farblosen Flocken aus, die aus Methylcyclohexan/DMF umkristallisiert werden; F. 274 - 280° (Z.).

$C_{14}H_{12}O_2N_2S$ (272,3)

4,934 mg Substanz	11,199 mg CO_2	1,860 mg H_2O
4,908 mg Substanz	v = 0,443 ml	p = 735 mm t = 26°
Ber.: C 61,75	H 4,44	N 10,29
Gef.: 61,95	4,21	9,91

1-Acetyl-2-(dicarboxymethylmercapto)-cyclohexan. (XXII).

25,2 g (0,2 Mol) Acetylcyclohexanon und 36,8 g (0,4 Mol) wasserfreie Thioglycolsäure werden vermischt und unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit trockenem HCl gesättigt, wobei sich die Mischung orangegelb färbt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und dann im Wasserstrahlvakuum das HCl abgezogen. Das gelbe Öl wird in eine Porzellanschale gegeben, wo nach einiger Zeit Kristallisation einsetzt. Nach dreitägigem Aufbewahren über NaOH im Exsiccator bildet das Reaktionsprodukt eine orangefarbene feste Masse (60,2 g). Digerieren mit eiskaltem Äther liefert 28,7 g blaßgelbes Pulver (52,5 % d. Th.). Umkristallisieren aus Essigester/Benzol ergibt farblose Nadeln. F. 110 - 111°.

$C_{12}H_{18}O_5S_2$ (306,4)

4,937 mg Substanz	8,520 mg CO_2	2,630 mg H_2O
4,115 mg Substanz	2,594 mg SO_4	

Ber.:	C	47,04	H	5,93	S	20,93
Gef.:		46,76		5,92		21,04

Die Verbindung liefert ein öliges DNP.

1-Acetyl-2-(dicarbomethoxymethylmercapto)-cyclohexan. (XXIII).

28,7 g der Säure XXII werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst, 15 ml konzentrierte Schwefelsäure zugefügt und 5 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wird in ca 1 l Eiswasser eingegossen, mit Methylenchlorid extrahiert und der Extrakt neutral gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen. Ausbeute: 29 g Rohester, (93 % d. Th.).

3-Methyl-4,5-tetramethylthiophen-2-carbonsäuremethylester. (XXIV).

29 g (0,087 Mol) Mercaptol XXIII werden in 50 ml absolutem Methanol gelöst und unter Rühren im Laufe einer halben Stunde in die warme Lösung von 5 g (0,217 Mol) Natrium in 100 ml absolutem Methanol eingetropft. Dann wird 4/4 Stunde lang zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Die braun gefärbte Reaktionslösung wird in eine Mischung von Eis und konzentrierter HCl eingegossen, das ausgeschiedene Öl wird mit Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das beim Anreiben mit Methanol in der Kälte kristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 5,7 g farblose Nadeln (31,2 % d. Th.). F. $43,5 - 45^\circ$. (Lit.³¹⁾ $42 - 46^\circ$. Mischschmelzpunkt: $43,5 - 45^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (210,3)

4,621 mg Substanz	10,670 mg CO_2	2,770 mg H_2O
3,777 mg Substanz	1,719 mg SO_4	

Ber.:	C	62,82	H	6,71	S	15,25
Gef.:		63,00		6,71		15,19

3-Methylthionaphthen-2-carbonsäuremethylester. (XXV).

1 g 3-Methyl-4,5-tetramethylthiophen-2-carbonsäuremethylester (XXIV) werden mit einem Überschuß von Schwefel $5 \frac{1}{2}$ Stunden lang auf $210 - 215^{\circ}$ erhitzt. Das dunkle Produkt wird wasserdampfdestilliert und mehrfach aus Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $92 - 101^{\circ}$, (Lit.³²⁾ $101 - 102^{\circ}$). Die Analyse zeigt einen zu hohen Schwefelwert.

3-Methylthionaphthen-2-carbonsäure. (XXVI).

Der vorstehende Methylester XXV wird mit methanolischer KOH verseift und die Säure mit HCl gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Ameisensäure und Sublimation bei $210^{\circ}/0,2$ mm. F. $240 - 241^{\circ}$. (Lit.³²⁾ $239 - 240^{\circ}$; Lit.³³⁾ $244 - 244,5^{\circ}$).

$C_{10}H_8O_2S$ (192,2)

4,283 mg Substanz 9,850 mg CO_2 1,630 mg H_2O

9,741 mg Substanz 11,500 mg SO_4

Ber.: C 62,49 H 4,20 S 16,68

Gef.: 62,75 4,26 16,21

3-Methyl-4,5-tetramethylthiophen-2-carbonsäure. (XXVII).

5 g des Esters werden zwei Stunden mit 100 ml 2n methanolischer KOH gerückflußt, dann in die gleiche Menge Wasser gegossen und mit HCl die Säure gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Methylacetat erhält man 3,1 g (66,5 % d. Th.) Säure vom Schmelzpunkt $222 - 224^{\circ}$. (Lit.¹¹⁾ F. 218°).
Mischschmelzpunkt: 218° (scharf).

$C_{10}H_{12}O_2S$ (196,3)

4,578 mg Substanz 10,315 mg CO_2 2,450 mg H_2O

3,863 mg Substanz 1,876 mg SO_4

Ber.: C 61,50 H 6,16 S 16,34

Gef.: 61,46 5,99 16,22

3-Methyl-4,5-tetramethylenthiophen. (XXVIII).

2,7 g der Säure XXVII werden mit der gleichen Menge Kupferpulver gemischt und mit fächelnder Flamme erhitzt. Dann wird unter weiterem Erhitzen im Vakuum (0,2 mm) alles abdestilliert, was übergeht. Redestillation ergibt die Hauptfraktion bei 73 - 75°/0,2 mm. Ausbeute 1,6 g (76 % d. Th.).

$C_9H_{12}S$ (152,3)

5,060 mg Substanz 13,210 mg CO_2 3,570 mg H_2O

3,761 mg Substanz 2,319 mg SO_4

Ber.: C 70,97 H 7,94 S 21,06

Gef.: 71,24 7,90 20,84

1-Acetyl-2-(carboxymethylmercapto)-cyclopenten-(1). (XXIX).

35,1 g Acetylcyclopentanon (0,308 Mol) werden mit 28,1 g (0,308 Mol) wasserfreier Thioglycolsäure vermischt und unter Kühlen mit Eis/Kochsalz mit trockenem HCl gesättigt. Es entsteht ein gelbgrün gefärbtes Öl, das in eine Porzellanschale gegossen wird und darin nach einem Tag zu einer hellgelben, festen Masse erstarrt ist. Die Masse wird zerkleinert und zwei Tage im Vakuum über NaOH aufbewahrt, um HCl und Wasser zu entfernen. Nach Digerieren mit Äther hinterbleiben 47,6 g (85,5 % d. Th.) eines gelblichweißen Pulvers, das aus Methanol umkristallisiert farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 184 - 189° (Z.) ergibt. Ein Ansatz mit der doppelten Menge Thioglycolsäure führt zu derselben Verbindung, nicht zum Mercaptol.

$C_9H_{12}O_3S$ (200,3)

4,926 mg Substanz 9,680 mg CO_2 2,490 mg H_2O

4,070 mg Substanz 1,922 mg SO_4

Ber.: C 53,97 H 6,04 S 16,01

Gef.: 53,62 5,66 15,76

Dinitrophenylhydrazon: Aus XXIX mit schwefelsaurer methanolischer Dinitrophenylhydrazinlösung. Umkristallisiert aus Methanol, ab 155° Zersetzung.

$C_{15}H_{16}O_6N_4S$ (380,4)

3,139 mg Substanz 0,422 ml N_2 p = 735 mm t = 24°

Ber.: N 14,73

Gef.: 14,94

1-Acetyl-2-(carbomethoxymethylmercapto)-cyclopenten-(1). (XXX).

40 g der Säure XXIX werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst, 15 ml konzentrierte Schwefelsäure zugefügt und 3 Tage stehen gelassen. Die gelbrot gefärbte Lösung wird dann in 1 1/2 l Wasser gegossen und mit mehreren Portionen Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser und Bikarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann das Methylenchlorid abgezogen. Es hinterbleiben 32,1 g (75 % d. Th.) gelbbraun gefärbten öligen Rohesters. Durch Umkristallisation aus Petroläther/Äther läßt sich der Ester rein erhalten. F. 36 - 38°.

$C_{10}H_{14}O_3S$ (214,3)

4,050 mg Substanz 8,337 mg CO_2 2,458 mg H_2O

Ber.: C 56,04 H 6,58

Gef.: 56,18 6,79

3-Methyl-4,5-trimethylthiophen-2-carbonsäuremethylester. XXXI.

Zum Ringschluß werden 30 g (0,14 Mol) Rohester XXX in 50 ml absolutem Methanol gelöst und im Laufe einer halben Stunde in die warme Lösung von 6,5 g (0,28 Mol) Natrium in 150 ml absolutem Methanol getropft. Dann wird 1/4 Stunde gekocht und die dunkelbraune Lösung über Nacht stehen gelassen. Die Reaktionslösung wird in 1 l Eiswasser und 150 ml konzentrierte HCl eingegossen und das ausgeschiedene dunkle Öl mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte werden mit Bicarbonat und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid abdestilliert, zuletzt bei 0,5 mm auf dem Wasserbad. Es hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl. Nach Zugabe von etwas Methanol und starkem Kühlen (Aceton/Trockeneis) scheiden sich 5,8 g (21,2 % d. Th.) des gelbgefärbten Esters

ab. Umkristallisieren aus Methanol ergibt farblose Nadeln.
F. ca. 30° (unscharf). (Lit.³¹⁾ 28° .)

3-Methyl-4,5-trimethylen-thiophen-2-carbonsäure. (XXXI a).

1 g Ester XXXI wird mit 40 ml 2n methanolischer KOH eine Stunde gekocht. Nach dem Verdünnen mit 100 ml Wasser und Ansäuern mit HCl fällt aus der dunkel gefärbten Lösung ein gelber Niederschlag aus. 0,8 g (86 % d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die farblose Säure bei $202 - 204^{\circ}$. (Lit.³¹⁾ F. $201 - 202^{\circ}$.)

$C_9H_{10}O_2S$ (182,2)

4,608 mg Substanz 9,994 mg CO_2 2,318 mg H_2O

Ber.: C 59,33 H 5,53

Gef.: 58,92 5,62

cis- und trans- β -[(Carboxymethylmercapto-methyl)-methylen]- α -tetralon. (XXXII und XXXIII).

30 g (0,16 Mol) β -Acetyl- α -tetralon und 30 g (0,326 Mol) wasserfreie Thioglycolsäure werden in 300 ml Benzol gelöst, 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt und 7 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Die erkaltete Lösung wird einmal mit Wasser, dreimal mit Natriumbikarbonatlösung und noch einmal mit Wasser extrahiert. Beim Ansäuern der alkalischen Extrakte erhält man 3,1 g (7,4 % d. Th.) des farblosen trans-(Carboxymethylmercapto-methyl)- β -methylen- α -tetralon. Die Säure läßt sich jedoch mit Bicarbonat-Lösung nicht vollständig von der großen Menge des β -Diketons abtrennen. Deshalb wird die organische Phase getrocknet, eingedampft und destilliert; man erhält 23 g Diketon zurück. Aus dem Destillationsrückstand kristallisieren beim Anreiben mit Methylacetat 2 g (4,8 % d. Th.) der gelben cis-Verbindung, aus der eingedampften Mutterlauge werden durch Kristallisation aus Methylcyclohexan noch 2 g trans-Verbindung (4,8 % d. Th.) erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt so 17 %; unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Diketons beträgt die Ausbeute 72,8 % der Theorie.

cis- β -[(Carboxymethylmercapto-methyl)-methylen]- α -tetralon, (XXXII):

Aus Methylacetat gelbgrüne Nadeln, F. 140 - 144°.

$C_{14}H_{14}O_3S$ (262,3)

4,155 mg Substanz 19,930 mg CO_2 2,265 mg H_2O

6,613 mg Substanz 2,470 ml 0,02 n J_2

Ber.: C 64,13 H 5,38 S 12,22

Gef.: 64,30 5,23 11,98

trans- β -[(Carboxymethylmercapto-methyl)-methylen]- α -tetralon, (XXXIII):

Aus Cyclohexan farblose Kriställchen, F. 119 - 121° (Umwandlung).

$C_{14}H_{14}O_3S$ (262,3)

4,147 mg Substanz 9,730 mg CO_2 2,007 mg H_2O

3,494 mg Substanz 1,300 ml 0,02 n J_2

Ber.: C 64,13 H 5,38 S 12,22

Gef.: 64,03 5,41 11,93

β -Phenylacetyl- α -tetralon. (XXXIV).

Zu einer Suspension von 39 g (1 Mol) Natriumamid (130 ml einer 30 %igen Suspension in Benzol) in 200 ml absolutem Äther werden 73 g (0,5 Mol) α -Tetralon in 400 ml absolutem Äther zugegeben, zum Sieden erhitzt und unter heftigem Rühren in zwei Stunden 80,5 g (0,38 Mol) Phenylelessigsäurephenylester in 200 ml Äther zugetropft. Danach wird noch 1 1/2 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird unter Beachtung der notwendigen Vorsichtsmaßnahmen mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel werden im Wasserstrahlvakuum Phenol und überschüssiges α -Tetralon abdestilliert, dann im Ölpumpenvakuum das Diketon. $Kp_{0,1}$ 192 - 198°; 60,2 g (60,0 % d. Th.). Die Substanz wird fest und kann durch Umkristallisieren aus Petroläther von einer geringen Menge Phenylelessigsäureamids gereinigt werden. F. 46 - 47°, gelbe Kristalle.

$C_{18}H_{16}O_2$ (264,3)

4,500 mg Substanz 13,466 mg CO_2 2,476 mg H_2O

Ber.: C 81,80 H 6,10

Gef.: 81,67 6,15

cis-B- [(Carbomethoxymethylmercapto-methyl)-methylen] - α - tetralon. (XXXV).

2,7 g (13 mMol) der Säure XXXII werden in 120 ml Äther suspendiert und mit einer aus 10 g Diaktin erhaltenen Diazomethanolösung versetzt. Es setzt sofort eine mäßige Stickstoffentwicklung ein. Nach dem Stehen über Nacht läßt man den Äther verdunsten, worauf sich gelbe Kristalle nebst einem übelriechenden Öl abscheiden. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 1,9 g (66,9 % d. Th.) der gelben cis-Verbindung, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 87 - 89° schmilzt. Aus der Mutterlauge erhält man noch durch Umkristallisieren aus Methanol 0,5 g (17,6 % d. Th.) der farblosen trans-Verbindung (s.u.).

$C_{15}H_{14}O_3S$ (276,3)

4,215 mg Substanz 10,005 mg CO_2 2,230 mg H_2O

Ber.: C 65,20 H 5,83

Gef.: 64,78 5,92

trans-B- [(Carbomethoxymethylmercapto-methyl)-methylen] - α - tetralon. (XXXVI).

1 g der trans-Verbindung XXXIII wird in Äther gelöst und eine aus 4,3 g Diaktin erhaltene Diazomethanolösung zugegeben. Es setzt sofort eine starke Stickstoffentwicklung ein. Nach einem Tag läßt man den Äther verdunsten. Es scheiden sich gelbe Kristalle ab. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Nadeln. F. 59 - 59,5°.

$C_{15}H_{14}O_3S$ (276,3)

4,555 mg Substanz 10,005 mg CO_2 2,230 mg H_2O

9,528 mg Substanz 8,020 mg SO_4

Ber.: C 65,20 H 5,83 S 11,61

Gef.: 65,54 5,91 11,56

3-Methyl-4,5-dihydronaphtho [1.2-c] thiophen-1-carbonsäure-methylester. (XXXVII).

A) Aus cis- β - [(Carbomethoxymethylmercapto-methyl)-methylen]- α -tetralon:

2,2 g (8,37 mMol) XXXV werden in 100 ml absolutem Methanol durch leichtes Erwärmen gelöst und in einer halben Stunde bei Raumtemperatur zu 10 ml 2n Na-Methylatlösung getropft. Man rührt noch zwei Stunden und läßt über Nacht stehen. Beim Kühlen und Reiben fallen fast farblose Kristalle in langen Nadeln aus. Nach dem Absaugen erhält man aus dem Filtrat durch Versetzen mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure noch etwas Produkt. Ausbeute 1,8 g (87,5 % d. Th.). Aus Methanol umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 100,5 - 101°.

B) Aus trans- β - [(Carbomethoxymethylmercapto-methyl)-methylen]- α -tetralon:

Es wird wie vorstehend verfahren. Aus 4,3 g XXXVI erhält man 3,45 g des Ringschlußproduktes (85,8 % d. Th.).

$C_{15}H_{14}O_2S$ (258,3)

4,090 mg Substanz 10,485 mg CO_2 1,990 mg H_2O

7,878 mg Substanz 7,000 mg SO_4

Ber.: C 69,75 H 5,46 S 12,41

Gef.: 69,96 5,45 12,20

β - [(Bis-carboxymethylmercapto)-methyl]- α -tetralon. (XXXVIII).

16,3 g (0,0937 Mol) β -Hydroxymethylen- α -tetralon werden mit 17,2 g (0,1874 Mol) wasserfreier Thioglycolsäure vermischt und einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die Mischung erwärmt sich stark, trübt sich und verfärbt sich nach gelbbraun. Das Reaktionsprodukt ist ein zäher Sirup. Man zieht im Vakuum über NaOH Wasser und HCl ab und nach einigen Tagen ist die Masse zu einem harten Block erstarrt. Zerkleinern und Digerieren mit Äther ergibt 30 g (94,9 % d. Th.) blaßgelbes Pulver. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Essigester und viel Benzol erhält man farblose Kristalle. F. 117 - 122°.

$C_{15}H_{16}O_5S_2$ (340,4)

5,136 mg Substanz	10,010 mg CO ₂	2,210 mg H ₂ O
3,518 mg Substanz	1,964 mg SO ₄	
Ber.: C 52,93	H 4,74	S 18,84
Gef.: 53,18	4,82	18,64

β-[(Bis-carbomethoxymethylmercapto)-methyl]-α-tetralon.
(XXXIX).

26,4 g (0,0777 Mol) der vorstehenden Säure XXXVIII werden in 150 ml absolutem Methanol gelöst und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und es scheidet sich eine schwere Flüssigkeit ab. Nach 3 Tagen wird mit Eiswasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl mit Methylenchlorid extrahiert und neutral gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels 27,4 g (95,9 % d. Th.) eines hellgelben Öls.

cis- und trans- β-[(Carbomethoxymethylmercapto)-methylen]-α-tetralon. (XL und XLI).

15,8 g (0,1 Mol) β-Hydroxymethylen-α-tetralon und 10,6 g (0,1 Mol) frisch destillierter Thioglycolsäuremethylester werden miteinander vermischt und ein Tropfen konzentrierte HCl zugegeben. Es tritt Trübung und schwache Erwärmung ein. Nach einem Tag wird mit Methylenchlorid aufgenommen, mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, getrocknet und destilliert. Unter leichter Zersetzung geht ein gelbes Öl über. Kp. 0,15 - 0,2 200 - 205°. Ausbeute 16,2 g (71,1 % d. Th.). Beim Versetzen mit Methanol kristallisiert eine Substanz in farblosen Nadeln, die die reine trans-Verbindung XLI ist. Ausbeute 14,2 g (59,7 % d. Th.); F. 56 - 57°.

C₁₄H₁₄O₃S (262,3)

4,956 mg Substanz	11,645 mg CO ₂	2,390 mg H ₂ O
2,472 mg Substanz	0,915 mg SO ₄	
Ber.: C 64,10	H 5,38	S 12,22
Gef.: 64,11	5,40	12,37

2,4-Dinitrophenylhydrazon. F. 190° (aus Essigester).

$C_{20}H_{18}N_4O_6S$ (442,4)

3,445 mg Substanz $v = 0,378$ ml $p = 735$ mm $t = 23^{\circ}$

Ber.: N 12,67

Gef.: 12,24

3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho[1.2-b]pyron-(2). (XLII).

A) 28,4 g (0,0845 Mol) des Dimethylesters XXXIX werden in 50 ml absolutem Methanol gelöst und in einer halben Stunde zu einer Lösung von 4,9 g (0,211 Mol) Natrium in 100 ml absolutem Methanol getropft. Die Mischung wird $\frac{1}{4}$ Stunde gerückflußt und zwei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Beim Eingießen in eine Mischung von 10 ml konzentrierter H_2SO_4 und 500 g Eis fällt eine gelbe feste Substanz aus, die abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet wird. Man erhält 17 g (84 % d. Th.) Rohausbeute. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man ein gelbgrünes Pulver. F. $135 - 140^{\circ}$.

B) 5,9 g (22,5 mMol) des reinen trans-Methylesters XLI werden in 20 ml absolutem Benzol gelöst und zu einer Suspension von 1,2 g (22,5 mMol) alkoholfreiem Natriummethylat in 40 ml absolutem Benzol gegeben und 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das feste Methylat verschwindet und die Lösung färbt sich über rot nach dunkelbraun. Die Reaktionslösung wird mit Wasser und 2 n NaOH extrahiert. Beim Ansäuern der gelben wässrigen Lösung fällt eine feste gelbgrüne Substanz aus, die abgesaugt wird und nach dem Trocknen 1,5 g wiegt (Ausbeute 29 % d. Th.).

$C_{13}H_{10}O_2S$ (230,3)

4,737 mg Substanz 11,755 mg CO_2 1,770 mg H_2O

3,046 mg Substanz 1,269 mg SO_4

Ber.: C 67,79 H 4,37 S 13,92

Gef.: 67,74 4,18 13,92

trans-β-[(Carboxymethylmercapto)-methylen]-α-tetralon.
(XLIII).

Die Verbindung fällt bei der alkalischen Extraktion des Reaktionsansatzes nach B) (S. 79) bei der Extraktion mit Kaliumcarbonat als ziemlich schwerlösliches Kaliumsalz aus, aus dem mit HCl die Säure erhalten wird. Die Verbindung kristallisiert aus Methanol in farblosen Nadelchen;
F. 132 - 134°.

$C_{13}H_{12}O_3S$ (248,3)
4,107 mg Substanz 9,498 mg CO_2 1,827 mg H_2O
Ber.: C 62,88 H 4,87
Gef.: 63,12 4,97

4,5-Dihydronaphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester.
(XLIV).

Die Verbindung hat sich beim über einjährigen Stehen in einer verschlossenen Glasflasche aus der reinen trans-Verbindung XLI spontan gebildet. F. 84 - 85° (aus Methanol).

$C_{14}H_{12}O_2S$ (244,3)
4,701 mg Substanz 11,838 mg CO_2 2,226 mg H_2O
Ber.: C 68,83 H 4,95
Gef.: 68,72 5,29

4,5-Dihydronaphtho[1.2-c]thiophen-1-carbonsäure. (XLIV a).

Die Säure erhält man aus XLIV durch Kochen mit methanolischer KOH. Sie kann aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden.
F. 198 - 201°.

$C_{13}H_{10}O_2S$ (230,3)
5,970 mg Substanz 6,010 mg SO_4
Ber.: S 13,92
Gef.: 13,82

Disulfid des 3-Mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho[1,2-b]pyron-(2). (XLV).

Man löst das Sulfid XLII in Methanol und fügt unter Erwärmen methanolische FeCl_3 -Lösung hinzu. Die auftretende intensiv dunkelgrüne Farbe verschwindet alsbald und es fällt eine hellgelbe Substanz aus, die aus Butylacetat umkristallisiert wird. F. $216 - 218^\circ$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$	(458,5)		
4,325 mg Substanz	10,834 mg CO_2	1,585 mg H_2O	
2,494 mg Substanz	1,039 mg SO_4		
Ber.: C 68,09	H 3,95	S 13,98	
Gef.: 68,36	4,10	13,92	

S-Methyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho[1,2-b]pyron-(2). (XLVI).

Aus 5 g Kaliumsalz⁺) des Sulfids XLII wird mit verdünnter H_2SO_4 die freie Verbindung hergestellt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man löst die Verbindung in Benzol und gibt eine ätherische Diazomethanlösung hinzu, worauf sofort Stickstoffentwicklung einsetzt. Nach dreitägigem Stehen im Kühlschrank wird das Lösungsmittel abgezogen. Es hinterbleibt eine übelriechende halbfeste gelbe Substanz, die aus Methylacetat umkristallisiert wird; F. 143° , gelbe Nadeln. Die reine Verbindung ist geruchlos.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$	(244,3)		
4,276 mg Substanz	10,753 mg CO_2	1,851 mg H_2O	
Ber.: C 68,83	H 4,95		
Gef.: 68,63	4,84		

⁺) Das Kaliumsalz wird durch Auflösen der freien Mercapto-Verbindung in einer verdünnten Kaliumcarbonat-Lösung hergestellt. Durch Zugabe einer gesättigten Kaliumcarbonat-Lösung wird das Salz ausgefällt. Dieses ist im Gegensatz zur freien Mercapto-Verbindung haltbar.

S-Acetyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]
pyron-(2). (XLVII).

- A) Eine kleine Menge des Sulfids XLII wird mit einigen ml Isopropenylacetat versetzt, 2 Tropfen konzentrierte H_2SO_4 zugefügt und etwa 10 Minuten erhitzt. Nach zweitägigem Stehen haben sich hellgelbe Nadeln abgeschieden, die aus Methylacetat umkristallisiert werden; F. 181 - 183°.
- B) 0,35 g des Disulfids XLV werden mit Zinkstaub vermischt und 1 1/2 Stunden in einer Mischung von 40 ml Acetanhydrid und 10 ml Eisessig gekocht. Dann gießt man in Wasser und läßt über Nacht stehen. Die ausgeschiedene hellgelbe Substanz wird abgesaugt und mehrmals aus Methylacetat umkristallisiert; F. 179 - 181°. Der Mischschmelzpunkt mit der unter A) gewonnenen Substanz zeigt keine Depression, die IR-Spektren sind identisch.

$C_{15}H_{12}O_3S$ (272,3)

4,436 mg Substanz	10,800 mg CO_2	1,811 mg H_2O
2,494 mg Substanz	1,010 mg SO_4	

Ber.:	C 66,16	H 4,44	S 11,78
-------	---------	--------	---------

Gef.:	66,44	4,56	11,34
-------	-------	------	-------

5,6-Dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2). (XLVIII).

- A) Das aus 12,5 g Legierung erhaltene Raney-Nickel W 7 wird in Aceton gebracht und darin zur Inaktivierung eine Stunde lang gekocht. Dann werden 0,4 g des Disulfids XLV zugegeben und unter Rühren 8 Stunden lang gerückflußt. Danach wird vom Raney-Nickel abfiltriert und mit Aceton ausgewaschen. Man erhält so 0,15 g (43,6 % d. Th.) eines gelben Entschwefelungsproduktes; F. 95 - 105°. Bei der Sublimation (100°/0,1 mm) hinterbleiben 30 mg einer rotbraunen Substanz; F. 304 - 307°. Das Sublimat wird durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgelplatten weiter aufgetrennt (Kieselgel Merck PF 254, Plattengröße 20 x 40 cm, Laufmittel Chloroform/Benzol = 10/1). Man läßt das Lösungsmittel dreimal durchlaufen, überträgt die untere gelbe Zone auf eine neue Platte und wiederholt die Prozedur. Man erhält so 79 mg der reinen Substanz, deren IR-Spektrum

mit dem der unter B) erhaltenen identisch ist.

- B) Zu einer Mischung von 7,1 g (0,11 Mol) Zinkspänen, die nach Fieser und Johnson mit konzentrierter H_2SO_4 und einer Spur HNO_3 aktiviert werden, 21 g (0,104 Mol) Äthoxymethylen- α -tetralon und 60 ml absolutem thiophen-freiem Benzol werden unter Rühren und Kochen langsam 17,4 g (0,0104 Mol) Bromessigester zugegeben. Die Reaktion springt schwer an. Nach dem Start der Reaktion wird noch zwei Stunden gekocht, wobei sich die Lösung langsam dunkel färbt. Die erkaltete Lösung wird mit einer wässrigen Ammonchloridlösung geschüttelt, die wässrige Schicht nochmals mit Äther extrahiert und die organischen Phasen vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation werden 6,6 g Äthoxymethylen- α -tetralon zurückgewonnen, nach einer Zwischenfraktion Kp._{0,12} 140 - 160° erhält man mit Kp._{0,12} 160 - 190° (überhitzt) direkt das 5,6-Dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2) als gelbe, im Kühler kristallisierende Substanz. Ausbeute 2,49 g (17,6 %, berechnet unter Einbeziehung des zurückgewonnenen Ausgangsproduktes). Aus Cyclohexan erhält man hellgelbe Nadeln, F. 103 - 105°. Auf die unter A) beschriebene Weise kann man durch präparative Schichtchromatographie von einer geringen Menge Dehydrierungsprodukt abtrennen, was aber am Schmelzpunkt und IR-Spektrum nichts ändert.

$C_{13}H_{10}O_2$ (198,2)

4,822 mg Substanz 13,908 mg CO_2 2,219 mg H_2O

Ber.: C 78,77 H 5,09

Gef.: 78,72 5,15

2H-Naphtho[1.2-b]pyron-(2). (XLIX).

- A) Die bei der Reinigung des 5,6-Dihydro-2H-naphtho[1.2-b]pyron-(2) isolierte Zone mit etwas größerem R_F wird nochmals der Schichtchromatographie unterworfen. Nach Sublimation bei 100°/0,05 mm und Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man 12 mg farblose Nadeln; F. 137 - 140° (Lit.⁵⁰⁾ F. 141 - 142°).

- B) 0,5 g (2,525 mmol) 5,6-Dihydro-2H-naphtho[1.2-b]pyron-(2)

werden mit 81 mg (2,525 mMol) Schwefel vermischt, 1½ Stunden auf 200° erhitzt, während einer Stunde wird dann die Temperatur auf 260° gesteigert und dort noch eine Stunde gehalten. Das Reaktionsprodukt wird sublimiert; Ausbeute 220 mg (44,4 % d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan schmilzt die Verbindung bei 137 - 140°.

$C_{13}H_8O_2$ (196,2)

4,413 mg Substanz 12,873 mg CO_2 1,766 mg H_2O

Ber.: C 79,56 H 4,11

Gef.: 79,61 4,47

4-Methyl-2-[(carbomethoxymethylmercapto)-methylen]-tetralon-(1). (L).

A) 8,2 g (0,0436 Mol) 4-Methyl-2-hydroxymethylentetralon-(1) werden mit 4,01 g (0,0436 Mol) wasserfreier Thio-glycolsäure gemischt und 2 Tropfen konzentrierte HCl zugesetzt. Die Mischung erwärmt sich schwach. Nach zwei Tagen werden aus dem entstandenen zähen gelben Sirup im Vakuum über KOH Wasser und HCl entfernt. Die Substanz wird nicht kristallin. Zur Veresterung wird die rohe Säure in 100 ml Methanol gelöst und 5 ml konzentrierte H_2SO_4 zugegeben. Nach 6 Tage langem Stehen wird in Wasser eingegossen, mit Äther extrahiert und mit Wasser, Bikarbonatlösung und Wasser gewaschen und dann getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein braunes Öl. Bei der Destillation erhält man den Ester als gelbes Öl, $Kp_{0,1}$ 190 - 195°; Ausbeute 7,2 g, (59,8 % d. Th.).

B) 32,3 g (0,172 Mol) 4-Methyl-2-hydroxymethylentetralon-(1) und 19 g (0,18 Mol) Thioglycolsäuremethylester werden gemischt und 2 Tropfen konzentrierte HCl zugefügt. Nach zweitägigem Stehen wird das entstandene Öl in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser, Bikarbonatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert der Ester bei 190 - 191°/0,15 mm. Man erhält 21,3 g (44,9 % d. Th.).

$C_{15}H_{14}O_3S$ (276,3)

3,993 mg Substanz 9,578 mg CO_2 2,174 mg H_2O

9,344 mg Substanz 3,24 ml 0,02 n J_2 -Lösung

Ber.: C 65,20 H 5,83 S 11,61

Gef.: 65,46 6,09 11,29

Die Verbindung bildet ein öliges 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

6-Methyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho [1.2-b]pyron-(2).
(LI).

6,7 g (24,3 mMol) des Methylesters L werden in 20 ml absolutem Benzol gelöst und zu einer Suspension von 1,3 g (24,1 mMol) Natriummethylat in 20 ml absolutem Benzol getropft. Die Lösung färbt sich sofort dunkel und wird noch 12 Stunden gerührt. Dann wird mit Wasser und 2n Sodalösung extrahiert, die wässrigen Extrakte mit Äther ausgeschüttelt und darauf angesäuert. Es fällt eine grünliche Schmiere aus, von der sich ein Teil mit Methylacetat/Äther fest erhalten läßt. Durch Umkristallisation aus Methylacetat/Äther erhält man ein gelbbraunes, schlecht kristallisierendes Pulver; F. $\pm 25 - 130^\circ$ (ab 115° Erweichung).

$C_{14}H_{12}O_2S$ (244,3)

4,336 mg Substanz 10,832 mg CO_2 2,071 mg H_2O

6,810 mg Substanz 6,780 mg $BaSO_4$

Ber.: C 68,83 H 4,95 S 13,12

Gef.: 68,18 5,34 13,67

Disulfid des 6-Methyl-3-mercapto-5,6-dihydro-2H-naphtho
[1.2-b]pyron-(2). (LII).

Zur Herstellung des besser kristallisierenden Disulfids wird die Mutterlauge des Thiols mit methanolischer $FeCl_3$ -Lösung oxydiert. Nach dem Umkristallisieren aus Butylacetat erhält man hellgelbe Nadelchen; F. $192,5 - 195^\circ$. Die Gesamtausbeute an Sulfid und Disulfid beträgt 1,95 g (34,5 % d. Th.).

$C_{28}H_{22}O_4S$ (486,6)

4,640 mg Substanz 11,802 mg CO_2 1,978 mg H_2O

7,145 mg Substanz 6,810 mg $BaSO_4$

Ber.:	O 69,11	H 4,55	S 13,18
Gef.:	69,41	4,77	13,08

6-Methyl-5,6-dihydro-2H-naphtho[1.2-b]pyron-(2). (LIII).

1 g Disulfid LII werden mit 20 g käuflicher Raney-Nickel-Suspension, in der das Wasser durch Aceton verdrängt und die zur Inaktivierung mit 50 ml Aceton eine Stunde gekocht wird, unter Rühren zwei Stunden gekocht. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 0,35 g einer gelben Substanz, die bei $100^{\circ}/0,1$ mm sublimiert wird. Das gelbgrüne Sublimat (0,67 g = 77 % d. Th.), schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther/Äther bei $65 - 69^{\circ}$. Eine Verunreinigung durch die dehydrierte Verbindung LIV wird durch präparative Schichtchromatographie abgetrennt (Laufmittel: Chloroform/Benzol = 1/1). Nach Sublimation und Umkristallisation beträgt der Schmelzpunkt $68 - 70^{\circ}$.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212,2)

4,666 mg Substanz 13,533 mg CO_2 2,439 mg H_2O

Ber.: C 79,24 H 5,70

Gef.: 79,26 5,85

6-Methyl-naphtho[1.2-b]pyron-(2). (LIV).

324 mg (1,53 mmol) der Dihydroverbindung LIII werden mit 49 mg (1,53 mmol) Schwefel vermischt und 3 Stunden lang auf $210 - 220^{\circ}$ erhitzt. Nach der Sublimation bei $100^{\circ}/0,1$ mm erhält man 239 mg (74,5 % d. Th.) eines hellgelben Pulvers. Umkristallisation aus Cyclohexan ergibt farblose Nadeln, F. $122 - 125^{\circ}$.

$C_{14}H_{10}O_2$ (210,2)

4,395 mg Substanz 12,792 mg CO_2 1,987 mg H_2O

Ber.: C 79,99 H 4,80

Gef.: 79,50 5,05

3-Methyl-naphtho [1.2-c]thiophen-1-carbonsäuremethylester. (LV).

0,5 g (1,94 mmol) der Dihydroverbindung XXXVII werden mit 62, 1 mg Schwefel vermischt und in einem Kölbchen, das mit einem langen Steigrohr versehen ist, 9 Stunden lang auf 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird bei 130°/0,05 mm sublimiert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 300 mg (60,4 % d. Th.) gelbe Nadeln, F. 125 - 127°.

Zur Abtrennung von Schwefel, Ausgangs- und Nebenprodukt muß man die präparative Schichtchromatographie anwenden (Schicht: Kieselgel, Laufmittel: Benzol). Beim Auftragen von 232 mg Substanz erhält man nach dreimaligem Durchlaufenlassen 213 mg der dehydrierten Verbindung in Form blaßgelber Nadeln, F. 127 - 128°.

$C_{15}H_{12}O_2S$ (256,3)

4,788 mg Substanz	12,287 mg CO_2	2,132 mg H_2O
8,754 mg Substanz	8,030 mg SO_4	
Ber.: C 70,29	H 4,72	S 12,51
Gef.: 70,03	4,98	12,59

Naphtho-[1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonsäuredimethylester. (LVI).

6,51 g der Dihydroverbindung werden mit 0,79 g (0,1 g Überschuß) Schwefel vermischt und in einem mit einem Steigrohr versehenen Kölbchen auf 220° erhitzt. Gegen Ende der Reaktion wird die Temperatur auf 260° gesteigert, die Reaktionszeit beträgt etwa 2 1/2 Stunden. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird aus Benzol umkristallisiert. Man erhält so 4,35 g einer gelb gefärbten Substanz. Zur weiteren Reinigung wird bei 140°/0,05 mm sublimiert und nochmals aus Benzol umkristallisiert. Das gelbe Pulver schmilzt bei 180 - 184°.

$C_{16}H_{12}O_4S$ (300,3)

4,531 mg Substanz	10,605 mg CO_2	1,708 mg H_2O
8,139 mg Substanz	6,500 mg SO_4	
Ber.: C 63,98	H 4,03	S 10,68
Gef.: 63,88	4,21	10,97

Naphtho [1.2-c]thiophen-1,3-dicarbonensäure. (LVII).

3,45 g des Dimethylesters LVI werden mit 50 ml 2 n methanolischer KOH 1/2 Stunde lang gekocht. Nach dem Abkühlen werden einige aus der dunklen Lösung ausgefallene schwarze Flocken auf einer Glasfritte abgesaugt. Beim Ansäuern mit verdünnter HCl fällt ein intensiv gelb gefärbter voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen 2,95 g wiegt (94,1 % d. Th.). Die Verbindung wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert; gelbes Pulver, F. 285 - 290° (Z.).

$C_{14}H_8O_4S$ (272,3)

4,010 mg Substanz 9,016 mg CO_2 1,128 mg H_2O

Ber.: C 61,75 H 2,97

Gef.: 61,36 3,14

Naphtho [1.2-c]thiophen. (LVIII).

2 g der Säure LVII werden mit der gleichen Menge Kupferpulver verrieben, in eine Sublimationsbirne gefüllt und mit der freien Flamme fächelnd erhitzt. Dabei schlägt sich am Kühlfinger bereits das Decarboxylierungsprodukt nieder. Nach der Beendigung der Reaktion wird auf dem Wasserbad bei 0,1 mm sublimiert. Ausbeute: 0,9 g (66,7 % d. Th.). Die Verbindung kristallisiert aus Petroläther in farblosen Blättchen; F. 103 - 110° (Lit.⁶⁵) 110 - 112°).

$C_{12}H_8S$ (184,3)

4,427 mg Substanz 12,666 mg CO_2 1,745 mg H_2O

Ber.: C 78,20 H 4,37

Gef.: 78,06 4,41

Die Verbindung bildet ein orangefarbenes Pikrat;

F. 141 - 147°.

Literaturverzeichnis.

- 1) E. Baumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 258 (1885)
- 2) E. Baumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 884 (1885).
- 3) J. Bongartz, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 1931 (1886)
J. Bongartz, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 478 (1888)
- 4) F. Thoma, Dissertation, Erlangen 1957
- 5) H. Habicht, Dissertation, Erlangen 1958
- 6) E. Gründl, Diplomarbeit, Erlangen 1957
- 7) G.E. Lienhard, W.P. Jencks, J. Amer. chem. Soc. 88, 3982 (1966)
- 8) H. Böhme, H.-P. Tietz, Liebigs Ann. Chem. 620, 1 (1959)
- 9) J.F. Harris, Jr., J. org. Chemistry 30, 2190 (1965)
- 10) R.L. Shriner, J.M. Cross, E.H. Dobratz, J. Amer. chem. Soc. 61, 2002 (1939)
- 11a) A. Bistrizycki, B.B. Brenken, Helv. chim. Acta 3, 447, (1920)
- 11) K. Jönsson, Dissertation, Lund 1929
- 12) H.E. Simmons, Jr., A.P. 2911414 (1959); C.A. 54, 4619 d (1960)
- 13) F. Weygand, K. Burger, Chem. Ber. 99, 2880 (1966)
- 14) F. Weygand, K. Burger, K. Engelhard, Chem. Ber. 99, 1461 (1966)
- 15) B. Holmberg, Ark. Kemi 2, 567 (1950)
- 16) A. Lüttringhaus, H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. 624, 79 (1959)
- 17) B. Holmberg, Ark. Kemi 15 A, No. 8 (1942);
C.A. 37, 85 (1943)
- 17a) E. Campaigne, J.R. Leal, J. Amer. chem. Soc. 76, 1272 (1954)
- 18) L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3908 (1907)
- 19) M. Schneider, Dissertation, Erlangen 1960
- 20) A. Bezdrík, P. Fiedländer, P. Königer, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 227 (1908)
- 21) R.G. Jones, J. Amer. chem. Soc. 77, 4069 (1955)
- 22) E. Theobald, Dissertation, Rostock 1892
- 23) E.G. Rietz, R.D. Chapman, J.B. Fernandez, J. Amer. chem. Soc. 70, 3486 (1948)
- 24) R. Knerr, Dissertation, Erlangen 1958
- 25) K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, San Francisco 1962

- 26) K.H. Schmidt, Dissertation, Erlangen 1962
- 27) D. Lednicer, J. org. Chemistry 29, 2480 (1964)
- 28) Houben-Weyl, Sauerstoffverbindungen I, S. 816
- 29) W. Steinkopf, W. Hanske, Liebigs Ann. Chem. 527, 264 (1937)
- 30) B. Eistert, R. Wessendorf, Chem. Ber. 94, 2590 (1961)
- 31) M. Siply, Dissertation, Erlangen 1965
- 32) A. Ricci, Ann. Chim. (Rom) 43, 323 (1953)
- 33) R. Gaertner, J. Amer. chem. Soc. 74, 2185 (1952)
- 34) C.S. Price, S. Oae, Sulfur Bonding, New York 1962
- 36) E.P. Kohler, H. Potter, J. Amer. chem. Soc. 57, 1316 (1935)
- 37) H. Beringer, Liebigs Ann. Chem. 564, 219 (1949)
- 39) D.S. Tarbell, M.A. McCall, J. Amer. chem. Soc. 74, 48 (1952)
- 40) D.S. Tarbell, W.E. Lovett, J. Amer. chem. Soc. 78, 2259 (1956)
- 41) K. Funk, Dissertation, Berlin 1955
- 42) K. Dimroth, H. Follmann, Chem. Ber. 99, 642 (1966)
- 43) A. Schönberg, K. Praefke, Chem. Ber. 99, 2371 (1966)
- 44) L.M. Jackman, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, London, Oxford, New York, Paris, 1959
- 45) H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim 1959
- 46) F. Challenger, The properties of some N-chloroamides (chloramines) and Sulfilimines. In N. Kharasch, Organic Sulfur Compounds, Oxford, London, New York, Paris 1961
- 47) B.D. Tilak, H.S. Desai, S.S. Gupte, Tetrahedron Letters 18, 1953 (1966)
- 48) R.N. Jones, C.L. Angell, T. Ito, R.J.D. Smith, Canad. J. Chem. 37, 2007 (1959)
- 49) G. Rosenkranz, St. Kaufmann, J. Romo, J. Amer. chem. Soc. 71, 3689 (1949)
- 50) K. Bartsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1967 (1903)
- 51) H. Christol, F. Plenat, Bull. Soc. Chim. 1962, 1325
- 52) E.P. Kohler, G.L. Heritage, A.L. MacLeod, Amer. Chem. J. 46, 217 (1911); C. 1912, I, 82
- 53) J.C. Dubois, J.P. Gutte, H.B. Kajan, Bull. Soc. Chim. 1966, (9) 3008
- 54) A.S. Dreiding, S.N. Nickel, J. Amer. chem. Soc. 76, 3965 (1954)
- 55) D. Lednicer, J. org. Chemistry 29, 2480 (1964)
- 56) Varian Catalog No. 225, Varian Associates, Palo Alto, Calif.

- 57) C. Pascual, J. Meier, W. Simon, *Helv. chim. Acta* 49, 164 (1966)
- 58) J.D. Loudon, *The Extrusion of Sulfur*, in N. Kharsch, *Organic Sulfur Compounds*, Oxford, London, New York, Paris (1961)
- 59) H. Hofmann, H. Westernacher, *Ang. Chem.* 79, 238 (1967)
- 60) E.B. Knott, *J. Chem. Soc.* 1916 (1955)
- 61) H.-W. Wanzlik, M. Lehmann-Horchler, S. Mohrmann, *Chem. Ber.* 90, 2521 (1957)
- 62) H.D. Hartough, S.L. Meisel, *Compounds with Condensed Thiophene Rings*, in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, New York, London 1954
- 63) O. Dann, H. Distler, *Chem. Ber.* 87, 365 (1954)
- 64) R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter, K. Gewald, *Ang. Chem.* 74, 118 (1962)
- 65) M.P. Cava, N.M. Pollak, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4112 (1966)

L e b e n s l a u f

Am 5. Oktober 1934 wurde ich in Salzwedel als zweites von fünf Kindern des Maurermeisters Friedrich Schüller und seiner Ehefrau Annelise, geb. Schulze, geboren. Mein Vater ist 1943 gefallen.

Nach dem Besuch der Volksschule kam ich 1949 auf die Oberschule in Salzwedel und legte dort 1953 das Abitur ab. Da ich in der DDR nicht zum Studium zugelassen wurde, kam ich im Sommer 1953 nach Erlangen und begann im Sommersemester 1954 mit dem Chemiestudium.

Im Sommersemester 1957 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Sommersemester 1960 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Fießelmann am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg an. Das Diplom erhielt ich am 13. 12. 1962.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz.) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck

- J. Hög l, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz), Telefon 22990 -